



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Helio Oliveira Souza Junior

**Síntese e caracterização de nanocristais ternários de MgCdS e
nanocompósito de MgCdS e derivados de grafeno**

***Synthesis and characterization of ternary nanocrystals of
MgCdS and nanocomposites of MgCdS and graphene
derivatives***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Helio Oliveira Souza Junior

**Síntese e caracterização de nanocristais ternários de MgCdS
e nanocompósito de MgCdS e derivados de grafeno**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: **Prof. Dr^a. Iara de Fatima Gimenez**

**Synthesis and characterization of ternary nanocrystals of
MgCdS and nanocomposites of MgCdS and graphene
derivatives**

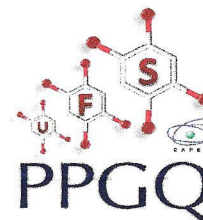
*Master dissertation presented to the
Graduate Programm in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
MSc. in Chemistry.*





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Hélio Oliveira Souza Junior
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
31/08/2017.

Fátima Gimenez

Prof.^a Dr.^a Iara de Fátima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Nivan Bezerra da Costa Junior

Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior
Departamento de Química - UFS

Viviane Costa Felicíssimo

Prof.^a Dr.^a Viviane Costa Felicíssimo
Departamento de Química - UFS

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de nanocristais (NCs) semicondutores ternários de MgCdS via síntese aquosa através da metodologia *bottom-up*, assistida por tratamento térmico hidrotermal convencional, além da síntese *in situ* de nanocompósitos de MgCdS em matrizes de grafeno. A síntese do nanocristal de MgCdS foi avaliada através do efeito da variação de cada parâmetro de síntese sobre as propriedades espectroscópicas do material, a fim de se compreender as possibilidades de controle das propriedades ópticas. Os espectros de emissão dos NCs de MgCdS, referente ao estudo de otimização dos parâmetros de síntese, apresentaram uma única banda de emissão intensa que reflete o crescimento do nanocristal, com rendimentos quânticos de fotoluminescência elevados, chegando a 85%. Com base na presença de duas bandas de absorção no espectro de UV-visível, bem como de dados de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), pode-se inferir que os nanocristais são compostos pelos metais de Cd e Mg, propondo-se a hipótese de uma arquitetura caroço-casca com interface difusa. Os dados obtidos através de AAS mostraram também que, como os precursores tem reatividades distintas, a composição dos materiais formados tende a diferir da proporção $\text{Cd}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ utilizada na reação. As análises morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitiram verificar o contorno esférico e uniforme das nanoesferas e estimar o tamanho dos nanocristais, sendo abaixo de 4 nm. Estudos de formação de ligas do tipo $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, por troca iônica a partir dos componentes binários MgS e CdS permitiram compreender melhor os dados espectroscópicos dos nanocristais formados introduzindo ambos precursores simultaneamente. Confirmou-se que a introdução do segundo cátion (Cd^{2+} ou Mg^{2+}) em cada estrutura binária (MgS ou CdS) de fato causa a formação de duas bandas de absorção e somente uma de emissão. A implementação de derivados de grafeno na síntese do MgCdS foi realizada a fim de aprimorar as propriedades gerais do material, bem como de propiciar um suporte físico aos nanocristais de MgCdS, favorecendo aplicações. A presença do grafeno na síntese do nanocristal proporcionou deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda com redução da intensidade luminescente,

evidenciando interações entre os materiais. As morfologias dos compósitos apresentam folhas de grafeno decoradas com nanocristais esféricos.

Palavras chave: nanocristal semicondutor, nanocompósito, grafeno, ligamentária, heteroestruturas.

ABSTRACT

In this work the synthesis of MgCdS ternary semiconductor nanocrystal alloys has been carried out by aqueous route through a bottom-up approach, using conventional hydrothermal heating as well as in situ onto graphene matrices. In the synthesis of MgCdS nanocrystals, the effect of each reaction parameter on the spectroscopic properties was studied aiming to understand the possibilities to control the optical properties. Emission spectra of MgCdS samples obtained in the experiments designed to optimize reaction parameters exhibited a single emission band reflecting nanocrystal growth, with quantum yields as high as 85%. Based on the presence of two bands in absorption spectra as well as atomic absorption spectrometry (AAS) data it was possible to propose that nanocrystals are composed of Cd and Mg. Concerning the structural architecture, it has been proposed that nanocrystals show a core-shell structure with a diffuse interface. Data from AAS also showed that the final composition of nanocrystals is generally different from the initial reaction Cd:Mg proportion, as the metal precursors have distinct reactivities. Morphological analyses by transmission electron microscopy (TEM) of nanocrystals evidenced the predominance of spherical shapes and sizes below 4 nm. Studies of the formation of nanocrystal alloys with $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ composition, by ion exchange from the binary components MgS and CdS helped the discussion of spectroscopic behavior of the ternary system MgCdS. It was possible to confirm that the introduction of a second cation (Cd^{2+} or Mg^{2+}) into each binary structure (MgS or CdS) is consistent with the observation of two absorption bands and only one emission band. The addition of graphene derivatives during the synthesis of MgCdS nanocrystals was carried out aiming to improve the properties of the materials, as well as providing a physical support to the nanocrystals, favoring future applications. The presence of graphene induced shifts in the emission bands to larger wavelengths concomitant with intensity reduction, which can be taken as evidence of interactions between the materials. The morphologies of composites were characterized by typical graphene sheets decorated with spherical nanocrystals.

Keywords: *Semiconductor nanocrystals, nanocomposites, graphene, ternary alloys, heterostructures.*

Sumário

1. Introdução	11
1.1. Propriedades dos nanocristais semicondutores II-VI em escala nanométrica	14
1.2. Métodos de síntese de semicondutores metálicos do tipo II-VI	21
1.3. Mecanismo de crescimento dos NCs	23
1.4. Definições e propriedades do grafeno e seus derivados	26
1.5. Nanocompósitos Híbridos.....	31
1.5.1. Rotas sintéticas	33
2. Objetivo geral	37
2.1. Objetivos específicos	37
3. Materiais e Métodos	39
3.1. Reagentes utilizados	39
3.2. Estratégia metodológica de preparação de Nanocristais (NCs) de MgCdS	39
3.3. Preparação de Nanocristais (NCs) de ligas ternárias de MgCdS	40
3.4. Preparação de NCs binários de MgS	41
3.5. Preparação de NCs binários de CdS	42
3.6. Preparação de NCs de $Cd_{1-x}Mg_xS$ e $Mg_{1-x}Cd_xS$	42
3.7. Preparação de óxido de grafeno a partir do ácido cítrico	43
3.8. Preparação de óxido de grafeno e grafeno reduzido a partir do grafite	44
3.9. Preparação do Compósito de Nanocristais de MgCdS –grafeno	44
3.10. Técnicas de Caracterização	45
4. Resultados e discussões.....	47
4.1. Síntese e caracterização de nanocristal ternário inorgânico e MgCdS	48
4.1.1. Estudo da influencia das variáveis de síntese	57
4.1.1.1. Estudo da influencia dos tempos de síntese	57
4.1.1.2. Influencia da variação no PH.....	59
4.1.1.3. Influência da relação estequiométrica dos precursores Cd:Mg	60
4.2. Estudo da formação de liga ternária de $Mg_xCd_{1-x}S$ por troca iônica	62
4.2.1. Caracterização dos NCs binários de MgS e CdS	62
4.2.2. Síntese e Caracterização das NCs de $Mg_{1-x}Cd_xS$ e $Mg_xCd_{1-x}S$	66
4.3. Obtenção e caracterização de nanocompositos de MgCdS-derivados de grafeno	71
4.3.1. Síntese e caracterização de MgCdS <i>in situ</i> em oxido de grafeno reduzido de grafite ..	72
4.3.2. Síntese e caracterização de MgCdS <i>in situ</i> em oxido de grafeno de acido cítrico	76
5. Conclusões	81
6. Perspectivas futuras	83
7. Referencias bibliográfica	84

*A todos que, de alguma maneira
colaboraram para a realização deste
trabalho.*

“Depois de você riscar o impossível, qualquer coisa que sobrar, mesmo que improvável, deve ser a verdade”.

Desconhecido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Iara, por toda atenção e generosidade em partilhar sua sabedoria, à Charlene por desempenhar um papel crucial não apenas neste trabalho mais em boa parte da minha trajetória acadêmica, aos meus pais por todo incentivo, apoio e amor, aos meus irmãos amigos e vice versa. Por fim, a Cnpq pelo apoio financeiro prestado para a realização desta pesquisa.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NC – Nanocristal

QDs – *quantum dots*

MgCdS – Sulfeto de Cádmio e Magnésio

MgS – Sulfeto de Magnésio

CdS – Sulfeto de Cádmio

GO – Grafeno oxidado

RGO – Grafeno oxidado reduzido

GQDs – *quantum dots de grafeno*

HNCs – Nanocristais híbridos

HCNs – Coloides heteroestruturados.

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

PL - Fotoluminescência (*do inglês, Photoluminescence*)

UV-Vís - Espectroscopia de absorção no Uv-Visível

AAS – Espectrofotometria de absorção atômica

FMWH – Largura à meia altura

1. Introdução

O atual cenário científico tem sido marcado nas últimas décadas por uma nova área de conhecimento, que aponta uma perspectiva para a ciência e tecnologia onde antigos paradigmas são substituídos por novos horizontes: a nanociência e nanotecnologia que compreende a capacidade de sintetizar, manipular e caracterizar compostos, cujas estruturas são controladas em dimensões nanométricas. A larga aplicabilidade destes materiais tornou o ramo da nanociência um objeto de grande atenção de áreas da ciência tais como; engenharia, física, química, ciência de materiais, biologia molecular, entre outras. Seu caráter interdisciplinar possibilitou a ruptura de fronteiras estabelecidas entre as ramificações científicas proporcionando, desta maneira, uma maior correlação entre diversas áreas, o que permite uma pesquisa mais estendida possibilitando se levar em consideração os mais variados fatores e pontos de vista [3].

Os nanomateriais, independentemente de seu caráter como metais, semicondutores ou isolantes, podem ser descritos como materiais com dimensões confinadas à escala de 1 – 10 nm. Este tamanho confere ao material em nanoescala um comportamento intermediário entre o de um equivalente material sólido macroscópico e de um conjugado molecular ou atômico (Figura 1) [1,2]. Tal comportamento pode incluir propriedades eletrônicas, térmicas, espectroscópicas e catalíticas, dentre outras. As propriedades dos nanomateriais também são diferentes do sólido *bulk* (estrutura macroscópica) correspondente. Tal fato se deve à diferente fração de átomos contidos na superfície, que no caso dos nanocristais é consideravelmente maior, o que proporciona mudanças significativas nas propriedades gerais do cristal [1,3].

Os materiais obtidos em nanoescala podem ser classificados de acordo com diversos parâmetros, tais como o número de dimensões em que o material está confinado na escala nanométrica, o tipo de elemento químico que o compõe e a rota sintética adotada, sendo ainda possível a formação de diversos arranjos estruturais. Estes podem ser subdivididos, por exemplo, em compostos binários, ternários ou quaternários, sistemas dopados,

heteroestruturados de semicondutores com outros tipos de nanopartículas inorgânicas, sistemas tipo *core@shell* (caroço-casca) e sistemas híbridos [3,6,7].

A dependência do comportamento óptico e eletrônico dos nanomateriais está intimamente associada ao confinamento dos portadores de carga à escala nanométrica. As dimensões não apenas descrevem a forma espacial da nanoestrutura como também influenciam em suas propriedades físicas e químicas. A dimensionalidade é abordada comumente na literatura como materiais zero – dimensionais (0-D), nanopartículas, também conhecidas como *quantum dots* (pontos quânticos), que possuem todas as três dimensões confinadas. Quando confinados em duas dimensões (1-D) tais sistemas são caracterizados como *quantum wires* (fios quânticos), *rods* (bastões e tubos) e, em caso de confinamento de apenas uma dimensão, ou seja, apenas uma dimensão nanométrica, (2-D) são denominados poços quânticos. Deve-se notar que, na terminologia n-D aqui utilizada, o número representado por n se refere ao número de dimensões que efetivamente cresceram para além da escala nanométrica. Quando não há confinamento nanométrico de dimensão alguma o material é classificado como *bulk* ou 3-D. (As Figuras 1a, b,c e d ilustra os materiais 0-D, 1-D, 2-D e 3-D, respectivamente) [1,4,5,].

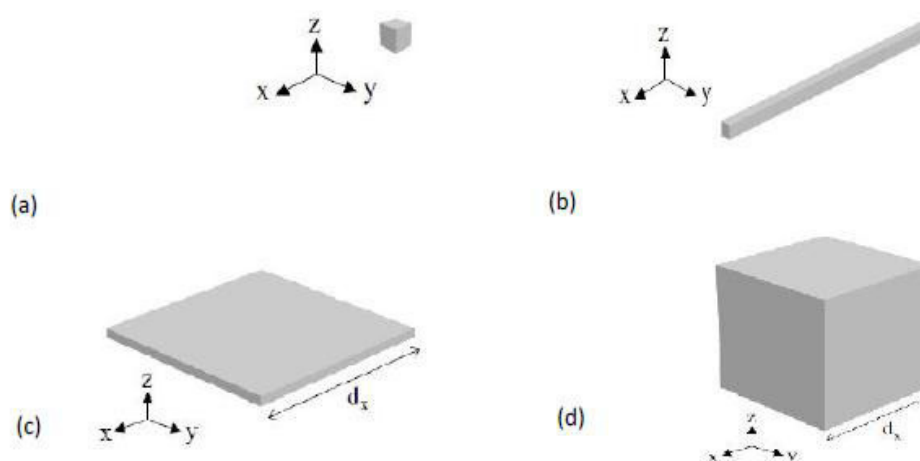


Figura 1. Representações de estrutura geométricas de materiais obtidos a partir de diferentes tipos de confinamento (a) 0-D; (b) 1-D;(c) 2-D;(d) 3-D.(Adaptado do

livro: *nanoparticles from theory to application*, págs. 20,18,17,14 respectivamente) [1].

Um fator que também repercute nas propriedades do nanomaterial é sua composição química. Apesar de poder conter características comportamentais bastante análogas, resultantes do efeito do confinamento quântico, um nanocristal inorgânico tem propriedades diferentes (cristalinidade, dureza e baixa temperatura de fusão) de um nanocompósito puramente à base de carbono (estrutura geralmente amorfa, inerte e resistente). Embora se possa esperar que haja uma dependência geral das propriedades eletrônicas e térmicas com o tamanho, para nanomateriais em geral, muitas das propriedades como reatividade, toxicidade, entre outras estão também associadas à composição química do material [6].

Há diversos tipos de sínteses que possibilitam a obtenção de diferentes tipos de estruturas nanocristalinas. As rotas sintéticas são sumarizadas em duas abordagens, *top-down* ou métodos físicos e *bottom-up* ou métodos químicos. A síntese aquosa, contida na abordagem *bottom-up*, vem exercendo um papel de destaque devido à utilização de água como solvente, por ser biocompatível e amigável ao meio ambiente, não ser restrita a atmosfera inerte, gerar produtos facilmente obtidos em escala industrial, e ainda, possibilitar inúmeros tipos de funcionalizações tanto por interação eletrostática como por ligação covalente [3].

A importância que a síntese e a investigação das propriedades ópticas e eletrônicas dos nanomateriais, exerce em diferentes ramificações da ciência e tecnologia e quantos desafios ainda podem surgir vem sendo constantemente relatada na literatura [1-7]. Uma das possibilidades que tem gerado especial atenção e que será um dos focos deste trabalho é a síntese de nanocompósitos heteroestruturados ou híbridos de materiais semicondutores inorgânicos e derivados de grafeno. A investigação nesse campo relativamente novo baseia-se principalmente nas propriedades físicas e químicas obtidas a partir do efeito sinérgico de ambos os constituintes [8].

Durante a última década, um grande interesse tem sido dedicado ao estudo do grafeno e de seus derivados em diversas áreas da ciência. O

interesse se deve principalmente às propriedades físicas excepcionais do grafeno, que é formado de um plano atômico simples, o que confere uma estrutura 2-D, podendo apresentar propriedades metálicas ou semicondutoras [9,10]. Possui excelente condutividade, grande área superficial, alta elasticidade, *band gap* ajustável, biocompatibilidade, e especialmente, infinitas possibilidades de modificação ou funcionalização da sua cadeia carbônica [11]. Isto o torna uma excelente matriz para o crescimento de materiais inorgânicos (nanopartículas metálicas, óxidos e semicondutores), com provável efeito sinérgico. Tal fato seria oportuno para o desenvolvimento de nanomateriais heteroestruturados nos campos óptico-eletrônicos e eletroquímicos, sendo de grande importância na área de sensores químicos e biossensores [10, 12, 13].

1.1. Propriedades dos nanocristais semicondutores II-VI em escala nanométrica

Os NCs semicondutores podem ser divididos em diferentes grupos da tabela periódica, tais como II-VI (CdS, CdSe e CdTe, HgTe, HgS, ZnS, ZnSe), III-V (InAs, GaAs, GaP), IV-VI (exemplos PbS, PbSe, PbTe, etc.) cujos átomos pertencem a grupos II e VI, III e V, IV-VI da tabela periódica, respectivamente [15]. Os nanocristais à base de semicondutores do tipo II-VI estão entre os mais importantes tipos de nanomateriais, devido a suas propriedades óptico-eletrônicas únicas tais como, espectro de absorção largo, bandas de emissão estreitas e simétricas e em diferentes comprimentos de onda, o que faz com que estes sistemas estejam entre os nanomateriais mais investigados [3,14]. Estas propriedades são determinadas pelo confinamento quântico, mais precisamente pelo efeito quântico dependente do tamanho. O presente trabalho foca nos semicondutores do tipo II- VI, que podem ser subdivididos em sistemas binários (CdS, CdSe, CdTe, HgTe, HgS, ZnS, ZnSe) [3], sistemas de ligas ternárias homogêneas ou heterogêneas (mistura com contribuições diferentes dos sistemas binários de origem dentro da liga) : 1) catiônicas formados por dois cátions da família IIA, IIB (MgCdSe, ZnCdSe, ZnCdTe,

ZnCdS, HgCdTe) [40]–[41]; 2) ternários aniônicos formados por dois ânions da família VIA (CdSeTe) [16]. Os sistemas quaternários também podem ser formados a partir de dois elementos da família IIB e de dois elementos da família VIA (ZnCdTeSe, ZnCdSeS, CdSeTeS) [17,18].

Como dito anteriormente, os nanomateriais frequentemente exibem um comportamento eletrônico e espectroscópico intermediário entre o de uma estrutura macroscópica e o de um sistema molecular ou atômico (Figura 2). Este fato abre espaço para um questionamento importante. Considerando que um nanocristal é composto de poucos átomos, espera-se que seu comportamento e propriedades sejam diferentes de um sistema atômico simples, no entanto, como explicar que tais propriedades também se diferenciem drasticamente do sólido *bulk* correspondente?

O esclarecimento para essa dúvida levantada é facilmente obtido se considerarmos que entre o nanocristal e o *bulk*, a diferença significativa na fração de átomos na superfície, que é consideravelmente maior no caso dos NCs, propicia notáveis alterações nas propriedades gerais do cristal, tais como alta reatividade química, baixas temperaturas de fusão, cristalinidade, etc. Por exemplo, um nanocristal de CdSe com um raio de aproximadamente 6 nm terá em sua superfície aproximadamente 30 % de átomos. Além disso, a fração de átomos na superfície varia com o tamanho, de modo que um cristal de 2 nm contém aproximadamente 200 átomos, ao passo que um cristal de 8 nm irá conter cerca de 10.000 átomos [3,20].

Outro fator que sofre um grande impacto com o ajuste da dimensão de um material à escala nanométrica é a sua estrutura eletrônica, o que provoca o surgimento do efeito de confinamento quântico resultando em duas consequências. A primeira é o aparecimento de níveis de energia discretos, decorrente da alteração da densidade de estados, que se torna maior e o espaçamento menor, comparado aos níveis correspondentes de um átomo ou um aglomerado atômico pequeno. A segunda consequência é refletida nos espectros de absorção e de emissão dos NCs, pois se alteram as energias da separação de bandas, que são deslocadas para maiores ou menores energias dependentes do tamanho e do tipo de semiconductor [19,21].

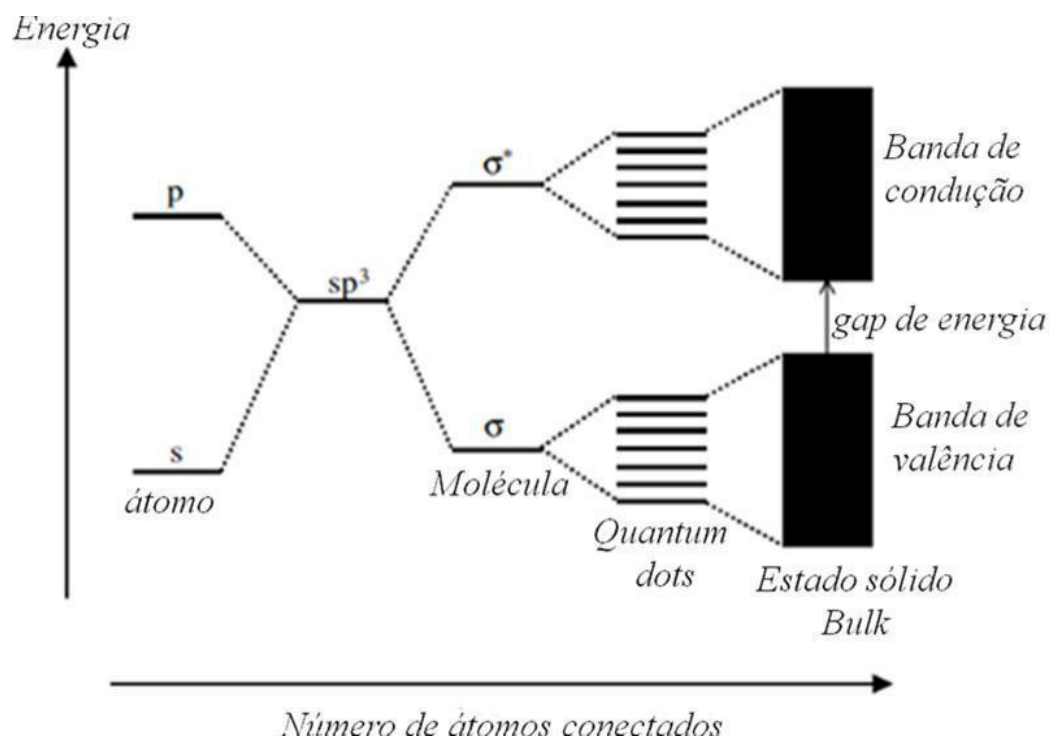


Figura 2. Níveis eletrônicos dependentes do número de átomos ligados. Quanto maior o número de átomos ligados, mais próximos os níveis discretos de energia dos orbitais atômicos se fundem em bandas de energia (aqui mostrado um material semiconductor). Portanto, nanocristais semicondutores (*quantum dots*) podem ser considerados híbridos entre pequenas moléculas e o material *bulk*. (Figura obtida da referência [1] pág.20).

Os semicondutores *bulk* são caracterizados por uma energia de *band gap* (E_g) dependente da composição. Em nanocristais binários como CdTe, CdSe ou HgS, os orbitais moleculares ocupados são o produto direto de uma combinação linear de orbitais atômicos (OA) de ânions e os orbitais moleculares não ocupados são obtidos de OA dos cátions metálicos. O *band gap* (Figura 3a) é a energia mínima requerida para excitar um elétron de um estado da banda de valência (BV) para um estado da banda de condução (BC). Considerando agora o que acontece em nanocristais semicondutores quando um elétron sofre tal transição, a excitação através do *band gap* envolve uma transferência de carga de um elétron da BV para a vacância na BC (Figura 3 a). Desta maneira, é formado um buraco na BV [5], que pode ser considerado como uma partícula com a sua própria carga (+1) e uma massa efetiva. O elétron, por sua vez, vai ocupar a banda de condução e com isso, o par elétron-buraco (Figura 3b) é considerado ligado através da

atração de Coulomb, e esta partícula (par hidrogenóide) é conhecida como “*éxciton*” [4,22].

O tamanho do par elétron-buraco é descrito frequentemente como raio de Bohr. O raio de Bohr a_B depende das propriedades dos materiais, sendo dado por:

$$a_B = \frac{h^2 \varepsilon}{\pi e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (\text{Equação 1})$$

onde e é a carga elementar, ε é a constante dielétrica do *bulk*, h é a constante de Planck e m_e e m_h são as massas efetivas dos elétrons e buracos, respectivamente. Quando o tamanho dos nanocristais diminui abaixo do raio de Bohr, ocorre um confinamento tridimensional dos elétrons e buracos. Em decorrência, os nanocristais exibem propriedades dependentes do tamanho, quando confrontadas com o *bulk* [22,23].

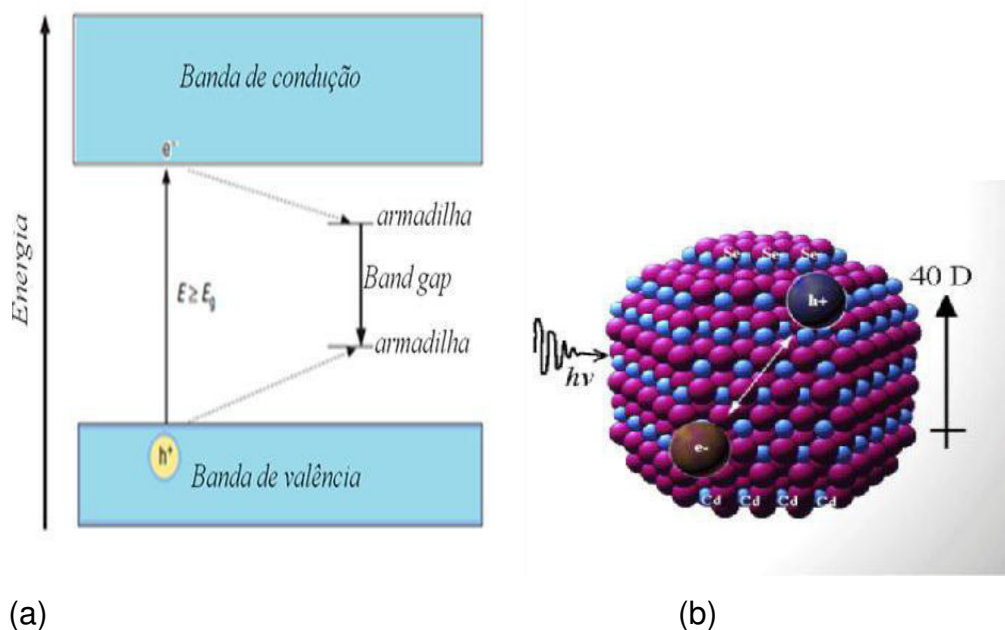


Figura 3(a). Diagrama de níveis de energia mostrando a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco. (Figura adaptada da referência [5]) (b) Sob excitação com um fóton, um par elétron-buraco é criado no nanocristal. Se o elétron e o buraco se recombinam, a fluorescência é observada. (Figura adaptada da referência [23]).

Sob excitação, com energia no mínimo igual ao valor do *band gap*, após a promoção de um elétron para a banda de condução, o elétron pode recombinar com o buraco que se localiza na banda de valência causando a emissão de um fóton (Figura 3a, b), este processo resulta no efeito fotoluminescente, em que a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica pode ser notada. O processo de recombinação direta de elétrons e buracos da banda de condução para a banda de valência, também é conhecido como recombinação nas bordas das bandas (*band edge*) (Figura 4 processo 1). Quando há defeitos na estrutura cristalina, ou na superfície dos cristais, os elétrons e buracos podem recombinar-se nas conhecidas armadilhas (*traps*) formadas a partir destes defeitos, e a emissão pode ser deslocada para comprimentos de onda maiores comparáveis à energia do *band gap* do semiconductor ou, a depender da magnitude de energia, pode ser relaxada não radiativamente para a rede cristalina ou em forma térmica. [22]

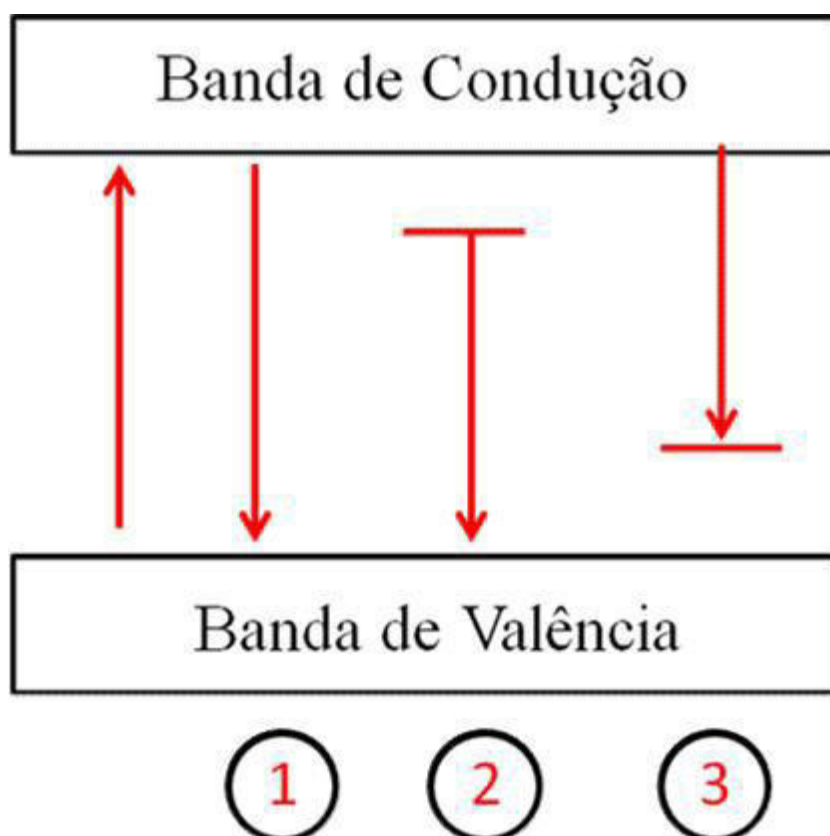


Figura 4. Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência [2, 22].

De acordo com o ilustrado na Figura 4, há duas formas de armadilhas: a primeira é quando o elétron presente na banda de condução é preso por armadilhas rasas ou profundas e o elétron preso pode se recombinar com o buraco da banda de valência para emitir um fóton (processo 2). Na segunda forma, um buraco da BV é aprisionado por uma armadilha e o elétron da BC pode se recombinar e emitir um fóton (processo 3) [24].

As propriedades eletrônicas e ópticas mudam em função do grau de confinamento, ou seja, em função do tamanho do cristal [24]. Quando o confinamento quântico aumenta, acontece uma variação na separação entre a banda de valência e banda de condução. A alteração na largura do *band gap* com relação aos valores do equivalente *bulk*, em função do tamanho dos nanocristais, pode ser expressa como:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \quad (\text{Equação 2})$$

em que R é o raio do nanocristal (os outros fatores já foram definidos na equação 1).

O confinamento quântico cumpre um papel crucial na determinação das propriedades dependentes do tamanho de nanocristais semicondutores [25,26], o que resulta em dois grandes efeitos associados ao mesmo. O primeiro é a dependência do *band gap* com o tamanho dos nanocristais. As cores de emissão e absorção de nanocristais semicondutores são bem conhecidas e são a resposta direta deste primeiro efeito. Contudo, o segundo grande efeito, o coeficiente de extinção dependente do tamanho, é muito menos compreendido, principalmente do ponto de vista experimental. A determinação experimental do coeficiente de extinção de nanocristais de tamanhos variados não é uma tarefa trivial [27]. A obtenção de amostras de nanocristais de qualidade desejada, processos de purificação consolidados e reproduzíveis, e a determinação da concentração dos nanocristais em solução são todos obstáculos expressivos. A determinação do coeficiente de extinção dos nanocristais semicondutores é de grande importância para medidas precisas das concentrações dos nanocristais. Dependendo da

aplicação, é essencial determinar a concentração dos nanocristais semicondutores em solução ou, mais precisamente, dispersos em um meio. Adicionalmente, para estudos sobre os mecanismos de nucleação e crescimento de nanocristais coloidais é essencial determinar a concentração da partícula em solução [28,29].

Deste modo, o primeiro grande efeito observado do confinamento quântico é o deslocamento dos estados de energia para níveis mais altos ou mais baixos. Quanto maior for o nanocristal, uma menor distância existirá entre o par elétron-buraco, e estes estarão em menores níveis de energias. Dispersões coloidais aquosas de nanocristais de CdTe relativamente grandes emitem no vermelho, enquanto que nanocristais de CdTe pequenos vão emitir no verde (Figura 5-a). O espectro de absorção óptica (UV-Vís) apresenta um deslocamento da banda de 480 para 556 nm (deslocamento batocrômico ou *red shift*), devido à obtenção de partículas maiores no decorrer da síntese (Figura 5-b). De forma semelhante, um deslocamento das bandas de emissão em direção a comprimentos de ondas maiores, de 507 nm da primeira amostra para 592 nm na última amostra, no espectro de fotoluminescência (PL) fica evidente, o que corresponde a uma variação nas cores de emissão (Figura 5-c) [30].

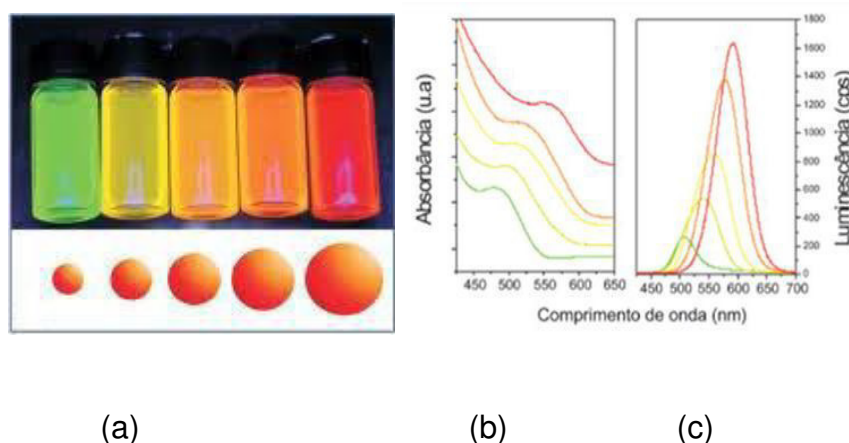


Figura 5. (a) Variação das cores de emissão de dispersões coloidais de pontos quânticos de CdTe com a variação do tamanho. (b) Corresponde ao espectro de absorção óptica Uv-Vis. (c) Espectro de fotoluminescência. (Figura extraída da referência [30])

O tamanho dos nanocristais influencia a posição do pico de luminescência e a largura do pico é associada à distribuição de tamanho dos nanocristais. Portanto, o pico máximo no espectro de emissão e sua largura podem ser usados para estimar o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos NCs durante o crescimento do cristal [1].

Para semicondutores metálicos, observa-se geralmente um deslocamento entre a banda de energia mais baixa no espectro de absorção e o correspondente pico de emissão. Este deslocamento é conhecido como *Stokes shift* (Figura 5b, c) e decorre da diferença de energia entre o fóton absorvido e emitido, com base em regras de seleção específicas para o *éxciton*, que fazem com que a absorção e a emissão ocorram entre diferentes estados eletrônicos, explicando as energias de emissão ligeiramente menores. [22,3].

À medida que um nanocristal torna-se menor, o número relativo de átomos na superfície aumenta, e isto acarreta impacto nas propriedades óticas. Os átomos da superfície do cristal não estão inteiramente ligados à rede cristalina, dessa maneira se torna inviável a periodicidade da rede, admitindo um ou mais orbitais erráticos para cada átomo exposto à parte externa do cristal. Caso estes átomos contribuam para os estados de energia superficial dentro do *band gap* do semicondutor, eles podem reter portadores de carga na superfície, de modo a facilitar possíveis decaimentos não radiativos [29]. Com intuito de evitar este efeito indesejável, muitos nanocristais semicondutores são incorporados dentro de uma matriz tal como outro cristal em meio líquido ou recoberto com ligantes orgânicos (muito frequentemente tióis). Desse modo, as ligações erráticas expostas nas faces são passivadas por ligações com átomos ou moléculas, minimizando o *gap* intrabanda de estados de superfície e reduzindo a reconstrução superficial atômica [28,31].

1.2. Métodos de síntese de semicondutores metálicos do tipo II-VI

As sínteses e a fabricação de nanoestruturas podem ser efetuadas através dos métodos conhecido como *top-down* e *bottom-up*. Por meio de

técnicas físicas (*top-down*), é possível produzir uma grande quantidade de material, apesar disso, a obtenção de nanocristais com uma distribuição estreita de tamanhos é afetada quando tais técnicas são adotadas. Além disto, considera-se que o maior problema com a abordagem *top-down* são as imperfeições estruturais da superfície. Essas imperfeições trariam um impacto significativo sobre as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais, uma vez que a área superficial destes materiais é muito elevada. Mas, independentemente das desvantagens que as rotas sintéticas que seguem a abordagem *top-down* são capazes de produzir, elas permanecerão a desempenhar um papel relevante na síntese e fabricação de nanoestruturas e nanomateriais. Em princípio, independentemente da rota de síntese por meio da química coloidal, seria possível sintetizar materiais com propriedades físicas e químicas equivalentes, desde que a composição química, cristalinidade, e a microestrutura do material em questão fossem idênticas. Por outro lado, a realidade mostra que a síntese, processamento e abordagens diferentes, muitas vezes resultam em diferenças significativas na composição química, cristalinidade e microestrutura do material devido a razões de cinética de nucleação e crescimento. Consequentemente, o material apresenta propriedades físicas diferentes [31,32].

A abordagem *bottom-up* desempenha um papel importante na fabricação e processamento de nanoestruturas. Dentre as várias razões que tornam tal abordagem um fator importante, a obtenção de nanoestruturas com menos defeitos, composição química mais homogênea e auto-ordenada a curto e longo alcance são aspectos que se destacam por proporcionarem um controle rígido na obtenção dos nanocristais. Isto ocorre porque a abordagem *bottom-up* é estimulada, sobretudo pela redução da energia de Gibbs [32] na etapa de crescimento, de modo que tais nanoestruturas produzidas não são estáveis termodinamicamente como o *bulk*. Esta instabilidade pode ser expressa termodinamicamente pela variação na energia de Gibbs, dG , quando a área superficial $d\sigma$ da amostra varia a temperatura e pressão constantes. Neste caso, $dG = \gamma d\sigma$, onde γ é a tensão interfacial da superfície. Avaliando a fórmula pode-se antever que como $\gamma >$

0, a ocorrência de redução na área superficial, $d\sigma < 0$, por efeito da agregação das NCs, faz com que $dG < 0$, logo a agregação é espontânea. Desta maneira a passivação é essencial para cessar o crescimento, provendo estabilidade cinética [32,33].

1.3. Mecanismo de crescimento dos NCs

O mecanismo de crescimento e a cinética de formação do nanocristal cumprem um papel fundamental para determinar como vão ocorrer as variações morfológicas durante sua formação pelo método *bottom-up*. O controle do tamanho dos NCs e a análise do efeito dessas variáveis nas propriedades fotoluminescentes são fundamentais, quando se almeja obter NCs de forma e tamanho específico para serem aplicados aos distintos tipos de aplicações. Dessa forma, para melhor ilustrar como estes NCs se formam sob diferentes parâmetros de síntese, faz-se necessário exibir quais são os tipos de mecanismos mais empregados para justificar o que ocorre [31].

O mecanismo clássico de crescimento de NCs coloidais pode ser compreendido em duas etapas: a primeira é a de nucleação, que pode ser classificada como homogênea, heterogênea ou secundária. A segunda é a de crescimento, que por sua vez pode ser subdividida em dois tipos, conhecidos como *Ostwald ripening* (OR) e *oriented attachment* (OA). Para analisar estes mecanismos consideram-se como um sistema modelo os nanocristais esféricos [34].

A nucleação homogênea é iniciada quando a concentração de um soluto (agentes precursores) em um solvente extrapola sua solubilidade no equilíbrio (supersaturação) fazendo com que se exceda a solubilidade e uma nova fase tende a surgir. A supersaturação ocasiona para o sistema químico um mínimo de energia de Gibbs em sua configuração. A condição de equilíbrio termodinâmico é estabelecida através da coalescência das espécies presentes na solução, dando origem aos núcleos. Uma vez que houve a formação dos núcleos, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para a superfície dos núcleos formados, iniciando a etapa de crescimento [35]. Durante a nucleação homogênea, ocorre a formação do

NC quando o sistema reacional não tem uma interface sólido-líquido que ofereça suporte à nucleação [31].

Considerando como exemplo, tem-se que uma solução com o soluto excedendo a solubilidade – ou em condições de supersaturação – apresenta-se instável, pois o potencial químico do soluto na solução é mais alto que na fase sólida. Para que haja uma redução na energia livre do sistema, deve ocorrer a formação de uma fase sólida conservando a concentração de equilíbrio da solução. Esta redução da energia de Gibbs é a força dirigente tanto para a nucleação como para o crescimento. A variação da energia de Gibbs por unidade de volume da fase sólida (ΔG_v) é subordinada a concentração do soluto. Se não houver supersaturação, $\Delta G_v=0$, a nucleação não acontece. Quando ΔG_v é negativo, a nucleação ocorre espontaneamente [31,34,35].

O processo posterior à etapa de nucleação é a etapa de crescimento, a qual determina a distribuição de tamanho dos NCs. O processo de crescimento abarca etapas múltiplas, sendo as de maior importância: a fabricação de espécies precursoras, difusão destas do *bulk* da solução para a superfície, adsorção das espécies sobre a superfície e o crescimento da superfície através da incorporação irreversível de espécies sobre a mesma [36]. Esses passos podem ser agrupados em dois processos: o primeiro é a difusão, quando as espécies são fornecidas para a superfície de crescimento. Para este tipo de processo, a teoria clássica do crescimento do cristal mais utilizada é o *Ostwald ripening* que descreve a formação de uma estrutura não homogênea ao longo do tempo, ou seja, as partículas menores presentes na solução dissolvem-se e se depositam em cristais maiores também presentes na solução. Outro processo atualmente avaliado leva em consideração que o crescimento ocorre espontaneamente por meio da auto-organização de partículas primárias adjacentes, de modo que as mesmas vão partilhar de uma orientação cristalográfica comum. A teoria que explica tal processo é *oriented attachment* ou *oriented aggregation* [36].

O processo OR (Figura 6a) sugere que a força dirigente do crescimento é a redução da energia de Gibbs total de superfície. De acordo com a equação de Gibbs-Thomson [34,35] a concentração de soluto no equilíbrio nas

vizinhanças das partículas maiores é menor do que ao redor de partículas menores (maior solubilidade). Os gradientes de concentração resultantes fazem com que os íons do soluto se locomovam das partículas pequenas para as maiores, isto é, as grandes crescem à custa das menores (pois a rigor o potencial químico do sólido no nanocristal é maior que no *bulk*, o que aumenta a solubilidade da nanocristal). Por outro lado, o mecanismo OA (Figura 6b) tem como embasamento a auto-organização espontânea das partículas adjacentes e, do ponto de vista termodinâmico, a combinação em uma orientação cristalográfica coesa, que vai suprimir as interfaces dos nanocristais. Dessa forma, a redução da energia da superfície é o principal caminho para a força dirigente ocorrendo assim, o crescimento do NC [34,39,40].

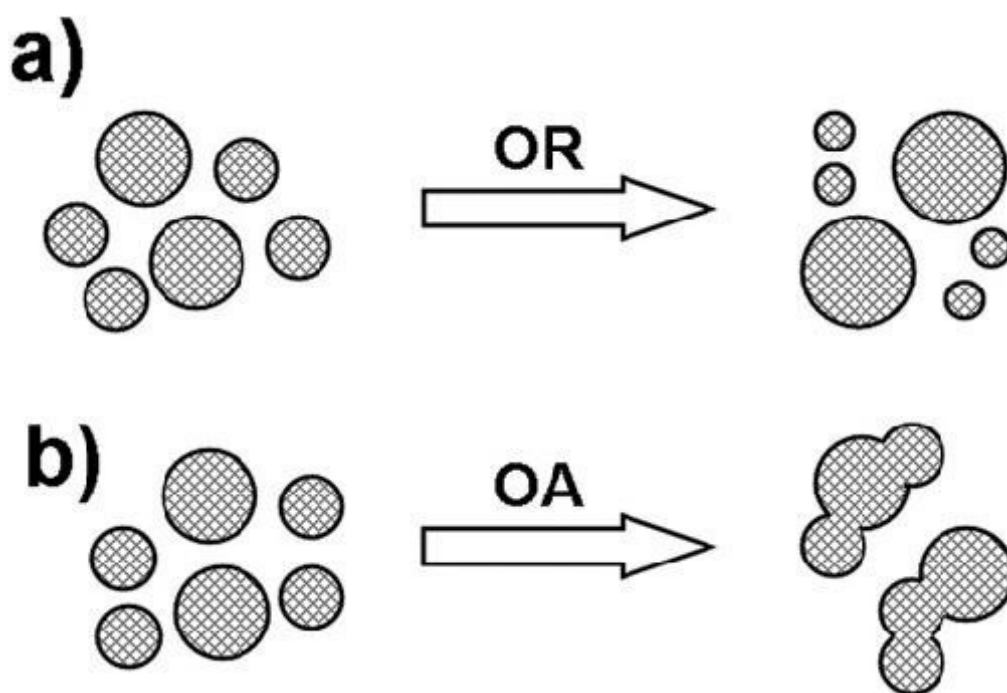


Figura 6. Esquema do crescimento de NC controlado por: (a) mecanismo Ostwald ripening (OR); (b) mecanismo de Oriented attachment (OA). Figura extraída da ref. [40]. Notar que em (a) tem se um aumento no grau de dispersão de tamanho dos nanocristais.

Os processos de nucleação que ocorrem na natureza são majoritariamente heterogêneos, isto é, a nucleação ocorre sobre um

substrato. A nucleação heterogênea consiste na alteração que ocorre sobre sítios favoráveis (substratos), que são catalisadores do processo de nucleação. A condição essencial para que haja a nucleação heterogênea é que a superfície que será a catalisadora do processo de nucleação deve ser “decorada” pela nova fase nucleada. Uma alternativa que tem sido amplamente utilizada para nucleação heterogênea de nanocristais é o grafeno e seus derivados, por se tratar de uma folha que contém vários sítios propícios para a nucleação de nanocristais, além de agregar propriedades advindas do grafeno e do efeito sinérgico resultante entre os dois materiais [37,38,33].

1.4. Definições e propriedades do grafeno e seus derivados

Recentemente a descoberta do grafeno (2-D), uma nova forma alotrópica do carbono, gerou um grande impacto na sociedade científica devido a suas propriedades promissoras. Trata-se de uma espécie altamente resistiva, considerado como um dos materiais mais forte conhecido, leve, um bom condutor de calor e eletricidade [11,41].

O grafeno é conceituado como uma folha plana de átomos de carbono em ligação sp^2 , com espessura de um átomo, densamente compactado em estrutura cristalina hexagonal, componente estrutural básico de estruturas gráficas tais como fulerenos (0-D), nanotubos de carbono (1-D) e grafite (3 – D). Apesar de sua estrutura estar bastante familiarizada no meio científico desde 1962, ano em que Hanns-Peter Boehm descreveu pela primeira vez uma folha de carbono, somente foi possível assistir a crescente demanda de pesquisas relacionadas ao grafeno após seu inédito isolamento, através da esfoliação de folhas de grafenos a partir do grafite usando fitas adesivas, obtido pelos cientistas Geim e Novoselov que foram laureados com o Nobel em física por este trabalho [9,41].

O grafeno é um material que possui um *band gap* igual a zero e, devido a isso, a possibilidade de evidenciar propriedades ópticas no mesmo se torna praticamente impossível, impedindo sua aplicabilidade em dispositivos óptico-eletrônicos. As propriedades eletrônicas do grafeno são,

provavelmente, o que inspirou pesquisadores a estudar extensivamente este material. Teoricamente, o grafeno é uma monocamada atômica perfeita com proporções espaciais (2-D) em infinita expansão. Os *excitons*, no grafeno tem um diâmetro de Bohr infinito, desta maneira, quando a fragmentação do grafeno ocorre, independente de qual rota foi utilizada para esta finalidade, efeitos de confinamento quântico podem ser observados [42,43]. Ou seja, qualquer tamanho menor que “infinito” pode originar um *band gap* na estrutura de grafeno.

Durante a última década, a pesquisa em grafeno e derivados quimicamente modificados como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO), e nanocristais de grafeno exercem uma grande curiosidade em diferentes áreas como física, química, ciência dos materiais, engenharias, etc [44].

O alvo da pesquisa em grafeno se concentra substancialmente em síntese de grafeno a partir de diferentes fontes, modificação química do grafeno, caracterização do grafeno (suas funções e propriedades), e na combinação de materiais inorgânicos e grafeno, ou em sistemas eletrônicos integrados com outros componentes [13, 38,41].

O óxido de grafeno tem um arranjo espacial de uma folha com espessura atômica e simples de grafite, com átomos de carbono interagindo por ligações σ e com orbitais π que colaboram para uma rede de elétrons deslocalizados. A estrutura é funcionalizada covalentemente por grupos funcionais contendo oxigênio, seja no plano basal ou nas bordas. O modelo estrutural mais abordado na literatura e citado em vários artigos é o de Lerf-Klinowski (Figura 7a) [10,12,44].

Quando a redução do óxido de grafeno é realizada, nota-se a separação das folhas que é dependente do grau de redução, que implica na formação de buracos dentro do plano basal decorrentes da perda de CO e CO₂ (Figura 7b). Foi descoberto também que o oxigênio residual (~ 7-8%) em GO totalmente reduzido é uma consequência da formação de grupos altamente estáveis, como carbonila e éter, que não podem ser removidos sem que haja destruição do plano basal do grafeno. A estrutura atômica de GO é única e mantém o plano basal, embora com grande tensão. Portanto, o GO

inicialmente sintetizado é primariamente um material covalente, com ~ 60 % de átomos de carbono no plano basal, com hibridização sp^3 , ligações σ , e com o oxigênio sob a forma de grupos epóxi e hidroxilas [45].

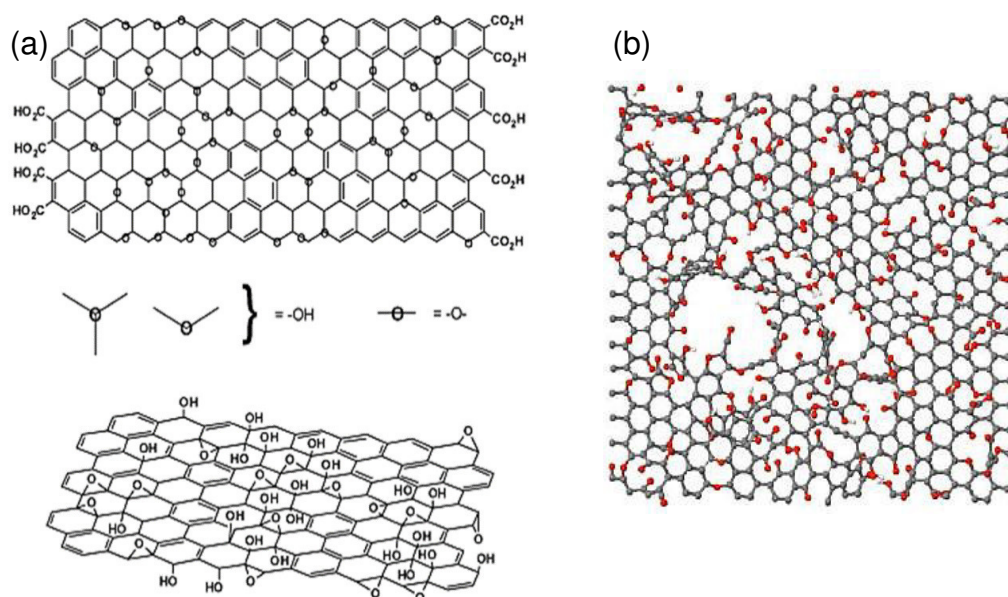


Figura 7. (a) Estrutura química de uma folha simples de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski [44]. (b) Estrutura do óxido de grafeno reduzido [46].

O GO é uma rede bidimensional que consiste de concentrações variadas de híbridos sp^2 e sp^3 , o que não se aplica para a estrutura de grafeno ideal, que consistiria inteiramente de átomos de carbono hibridizado sp^2 . O ajuste de maneira controlada da fração sp^2 , com a remoção de grupos específicos de oxigênio, resultaria em inúmeras possibilidades de adaptação as propriedades elétricas, ópticas e/ou químicas de GO. Devido à natureza não estequiométrica de GO, essas propriedades dependem diretamente de uma interação complexa de fatores tais como o tamanho, a forma e a fração relativa dos domínios sp^2 e sp^3 [47].

Propriedades fluorescentes surgem no grafeno quando ocorre sua conversão em óxido de grafeno que pode ser reduzido, em consequência das estruturas eletrônicas e atômicas heterogêneas de ambos. Com isso, assume-se que a fluorescência decorre da recombinação de elétrons e buracos em estados localizados provenientes de várias configurações

possíveis, em vez de transições nas bordas das bandas, como ocorre para semicondutores [48,49].

A presença de aglomerados moleculares sp^2 de tamanho finito, localizados dentro de uma matriz sp^3 , ocasiona o confinamento de elétrons π no GO. A separação de energia, em estruturas tipo grafeno, é dependente do tamanho dos aglomerados (Figura 8), e consequentemente, a recombinação radiativa dos pares elétron-buraco em tais aglomerados vai produzir diferentes comprimentos de onda de emissão. Quando são formados aglomerados moleculares sp^2 , de tamanhos menores que 1 nm (~ 20 anéis aromáticos) na matriz sp^3 , o óxido de grafeno resultante poderá apresentar emissão na região do UV-Vis. No entanto, se na estrutura do grafeno os aglomerados sp^2 forem de tamanho maior que 2 nm, estes apresentarão emissão em comprimentos de onda do vermelho ao infravermelho próximo [50].

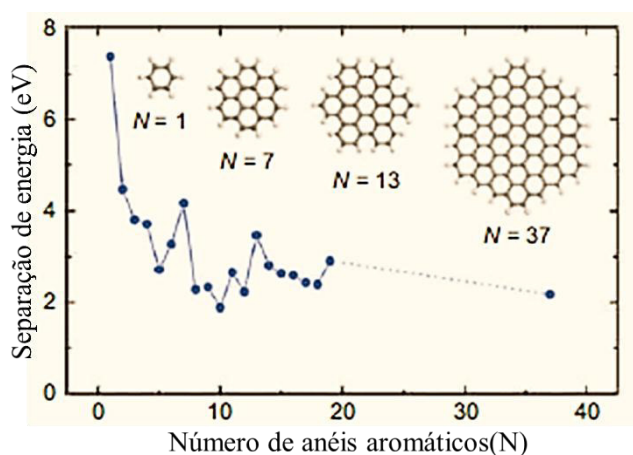


Figura 8. Cálculo da separação de energia das transições $\pi-\pi^*$ como uma função do número de anéis aromáticos (N). Figura adaptada da Ref. [47].

Grafeno quantum dots (GQDs) são fragmentos de grafeno rompidos o suficiente para causar um confinamento quântico do éxciton de Bohr que, originalmente, é infinito. Um ponto quântico é um objeto em escala nanométrica (geralmente um semicondutor), onde excitons são confinados em todas as três dimensões espaciais, o que resulta no *band gap* não zero do *grafeno quantum dots* e subsequente luminescência. Este *band gap* pode

ser controlado pelo tamanho ao qual o GQDs é confinado, bem como pela superfície dos mesmos [33]. Cálculos de teoria do funcional de densidade (DFT) mostram que o *band gap* dos GQDs aumentam de aproximadamente 2 eV em GQDs que consistam em 20 anéis aromáticos até cerca de 7 eV em uma unidade benzênica isolada. Tipicamente, GQDs têm diâmetros inferiores a 20 nm. A absorção dos GQDs pode ser visualizada por um pico proeminente em 230 nm, o que pode ser atribuído à excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ [51,52].

Como já discutido, QDs semicondutores inorgânicos têm atraído um enorme interesse ao longo das duas últimas décadas. As principais desvantagens de QDs semicondutores coloidais incluem sua toxicidade, por vezes intrínseco (por exemplo, em casos muito populares como: CdTe, CdSe, entre outros) e o fato de que eles são colóides, o que torna o acoplamento de produtos químicos difícil e provoca problemas com a estabilidade coloidal em muitas aplicações. Por outro lado, como GQDs apresentam um caráter molecular devido sua forma espacial (folhas de GQDs), estes são muito mais fáceis de manusear em comparação com QDs inorgânicos, não são tóxicos e mostram propriedades eletro-ópticas desejáveis do ponto de vista quântico. Algumas das propriedades mais atraentes dos GQDs é o fato de ser um material de natureza carbonácea, o que resulta em matéria prima abundante, altamente solúvel em vários solventes, além da baixa toxicidade e possibilidade de estabilização por grupos funcionais em sua superfície, sem que necessariamente precise de um agente passivador [13,33].

A principal diferença entre GQD e QDs semicondutores é que a largura de banda de emissão é muito mais larga em GQDs. Outra diferença que tem sido observada e destacada por muitos grupos de pesquisas é a “up conversion” luminescente em GQDs[52,53]. Embora este fenômeno seja claramente constatado, o atual mecanismo para os GQDs ainda é desconhecido. No entanto, a “up conversion” tem sido considerada por pesquisadores como uma transição *anti-stokes*, onde elétrons no orbital π são excitados, deslocando-se para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO), regressando em seguida para um estado energético

mais baixo ou o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). Neste processo ocorre a emissão fotoluminescente, quando o elétron regressa para o orbital π [33,51,52].

O desempenho óptico-eletrônico dos GQDs está condicionado ao confinamento espacial de suas dimensões a escala nanométrica, de maneira que os métodos de obtenção empregados em suas sínteses influenciam significativamente em suas propriedades espectroscópicas.

1.5. Nanocompósitos Híbridos

Um dos desafios que a química coloidal de nanomateriais encara atualmente consiste na síntese de nanocristais com propriedades físico-químicas apropriadas para múltiplas aplicações (caráter multifuncional). A partir dessa necessidade surge a proposta de produção de nanocristais híbridos (HNCs), em que sua distribuição espacial e composição química sejam rigidamente controladas. Os HNCs são heteroestruturas em escala nanométrica, onde multicomponentes interagem através de ligações interfaciais. Consistem, portanto, em dois ou mais secções de materiais diferentes que estão permanentemente conjuntas através de interfaces ligadas quimicamente. Isto resulta em HNCs com diferentes arranjos geométricos, resultando um comportamento diferenciado a partir dos tipos de interação aos quais os multicomponentes da heteroestrutura são submetidos [54,55,56].

As dificuldades encontradas na síntese, caracterização e até mesmo na proposição de um mecanismo adequado ao sistema são justificadas e, de certa forma, aceitas devido às ricas propriedades agregadas aos nanocompósitos híbridos. A elucidação de heteroestruturas multicomposicionais baseadas em nanocolóides permite a produção de um material com comportamento óptico, elétrico e magnético diferenciados, além de propriedades peculiares em decorrência da coexistência de nanocristais de naturezas diferentes. Exemplos disponíveis incluem os sistemas core@shell, produção de nanocristais inorgânicos ou metálicos *in*

situ em matriz orgânica ou inorgânica, capeamento de nanocristais inorgânicos, nanocristais suportados entre outros [33,57,58].

Adicionalmente, HNCS representam plataformas artificiais em que a comunicação eletrônica impulsiona materiais vizinhos à possibilidade de gerar sinergia reforçada e sintonizável, respostas físico-químicas, ou mesmo levar à ocorrência de fenômenos não acessíveis por qualquer um dos componentes individuais isoladamente, ou suas respectivas misturas físicas. Por exemplo, o comportamento óptico singular e de condução observável para HNCs baseados em semicondutores e metais nobres podem ser o resultado dos seguintes efeitos: grau de confinamento quântico alterado, recombinação de portadores modificados ou dinâmica de separação e acoplamento das propriedades *plasmônicas* dos metais com as propriedades *excitônicas* dos semicondutores [20,33,51]. No caso de HNCS incorporando fases magnéticas, parâmetros de histerese anormalmente modificados podem refletir mecanismos de acoplamento de trocas magnéticas e/ou anisotropia induzida [54,55].

A síntese de HNCS coloidais requer um maior grau de conhecimento sintético e criatividade. De fato, na formação de arquiteturas multimaterial ocorrem fenômenos cruzados entre termodinâmica e cinética química, pelo que o delicado equilíbrio que rege o tamanho e o crescimento das porções de componentes individuais é ainda mais complicado pela interação de difusão, troca atômica, reatividade e insurgência de tensão interfacial [33,56,57].

O controle sobre uma dinâmica tão complexa é inerentemente difícil, a fim de se manipular as vias de formação de HNCs. A seleção topológica não é totalmente compreendida e pode ser amplamente variada, dependendo do material específico associado e as condições particulares de reação [56,58].

A recente pesquisa de nanocompósitos híbridos entre nanocristais inorgânicos e derivados de grafeno tem sido explorada com afincos na atual década, devido as incontáveis possibilidades que podem ser exploradas na obtenção de materiais multifuncionais com propriedades derivadas de seus componentes individuais, bem como de suas interações sinérgicas [59,60]. Uma alternativa que atualmente se destaca é o capeamento de nanocristais

com GQDs, que consiste no revestimento do nanocristal inorgânico com GQDs substituindo os agentes estabilizadores. Os compostos de GQD-NC mostram que os GQDs limitam o tamanho do cristal durante a sinterização por descarga de plasma, produzindo um desempenho termoelétrico melhorado em comparação com os NCs inorgânicos. Um estudo de fotoluminescência do composto GQD-NC também sugere transferência de energia de GQDs para NCs. [59,61,62]

Outra rota de obtenção de nanocompósito a base de grafeno e nanocristais inorgânicos ou metálicos, que tem recebido bastante notoriedade, é a decoração de folhas de grafeno oxidado com nanocristais [60]. Estudos de síntese têm mostrado que o crescimento dos QDs sobre o grafeno durante o procedimento de síntese pode permitir um bom contato eletrônico com o QDs, favorecendo interações como transferência de carga e de energia [59,61].

1.5.1. Rotas sintéticas

Crescimento semeado ou Seeded growth

A classe mais amplamente explorada de estratégias para sintetizar HNCS conta com a abordagem “seeded growth” (crescimento semeado), que representa o análogo do clássico sistema de deposição por fase de vapor. De acordo com este esquema, o ambiente químico de formação dos HNCs contém NCs pré-formados de um material alvo, referido como as sementes que servem como substrato primário para acomodar porções do material secundário, mediante reação dos seus respectivos precursores moleculares. Esta abordagem baseia-se num princípio fundamental da nucleação clássica, como tratado anteriormente [54,55,57].

Heteroestruturas com arranjo core@shell

A configuração topológica em que a maioria dos HNCs comumente foi projetado é o chamado arranjo core@shell. Em tais sistemas, um NC interior

ou "core" é incorporado uniformemente dentro de uma "casca" composta por uma ou mais camadas de outros materiais, que governa ou media as interações heteroestruturais com o ambiente externo [54,55,56].

Existem três casos de QDs núcleo-casca, denominados tipo I, tipo II e sistemas inversos tipo I, que são caracterizados pelas posições relativas das bandas dos semicondutores compostos. No caso de um sistema do tipo I, uma vez que o *band gap* do material do invólucro é maior do que o do material do núcleo, tanto os elétrons como os buracos são confinados na região central. No caso de um sistema do tipo II, a faixa da borda da banda de condução do material invólucro situa-se dentro do *band gap* do material do núcleo. No sistema de tipo inverso I, o *band gap* do material do núcleo é maior do que o do material do invólucro, assim os buracos e elétrons são confinados parcialmente ou completamente na casca, dependendo da espessura da casca [63,67].

A estrutura de núcleo-casca do tipo I apresenta um material com um *band gap* estreito, revestido com outro material com um *band gap* largo. Logo, os transportadores de carga excitados são confinados à região do núcleo, e as ligações erráticas ou defeitos na superfície dos QDs, que prendem os transportadores de carga em armadilhas, são passivados pelo material do invólucro. É o motivo pelo qual os QDs de tipo I apresentam um maior rendimento quântico e tempos de vida de emissão mais longos do que os QDs de núcleo nu. Além disso, um metal pesado pode ser encapsulado por um material quimicamente estável e biocompatível, evitando a fuga do elemento tóxico para o meio ao seu redor. Por estas razões, os QDs núcleo-casca são amplamente utilizados em aplicações práticas. Porém, incompatibilidades nos parâmetros de rede entre o núcleo e os materiais de invólucro geram tensões que limitam as vantagens dos QD de núcleo-casca. A deformação estrutural desempenha um papel crucial na adulteração das propriedades das nanopartículas e sólido nanocristalinos, alterações nos parâmetros da rede modificam as distâncias interatômicas intrínsecas e transformam os níveis de energia dos elétrons de ligação, levando à deterioração de suas propriedades eletrônicas e ópticas. Os desajustes de rede derivam na separação espacial de elétrons e buracos, fazendo com que

a recombinação de *éxcitons* seja inibida. Assim, é necessário desenvolver uma nova estratégia para sintetizar QDs altamente luminescentes e estruturalmente estáveis em grande quantidade e de forma reprodutível [68,70].

Os QDs de núcleo-casca tipo I cujo revestimento possui gradiente de composição têm atraído bastante interesse como uma alternativa da estrutura típica núcleo-casca. A estrutura de liga por gradiente de composição tem sido utilizada para amenizar as mudanças na estrutura de rede com uma interface gradual entre o núcleo e a casca. No entanto, a maioria destes nanocristais foram sintetizados em meio orgânico sob condições experimentais rigorosas e de alto custo. De fato, a síntese direta de nanocristais em fase aquosa é uma opção para a obtenção de nanocristais solúveis em água e a síntese é mais reprodutível, menos dispendiosa e menos tóxica [63,64].

No entanto, a melhoria das propriedades luminescentes através do crescimento de uma casca inorgânica em nanocristais em sistemas aquosos tem sido raramente relatada. Embora o efeito da casca na composição dos QDs tenha sido estudado, não se tem muitos relatos que descrevam a influência da tensão de rede na dinâmica de portadores de carga e relaxamento de nanocristais semicondutores coloidais. A compreensão da dinâmica do processo de relaxamento nestes QDs é essencial porque é altamente desejável compreender vários processos de deterioração da emissão, para a melhoria do desempenho dos dispositivos na aplicação de QDs, tais como dispositivos de exposição, sensores, células solares e lasers.

A troca catiônica de nanocristais é uma ferramenta sintética conveniente para fornecer novas propriedades funcionais, conservando suas formas e tamanhos [65,66]. Normalmente, durante a reação, os ânions conservam-se na estrutura e somente cátions podem ser substituídos parcialmente ou totalmente por outros cátions [65,67]. Contudo, a troca aniônica não é obtida com êxito nas mesmas condições, porque, em geral, o ânion é relativamente maior que um cátion e é difícil difundi-los [69,70].

Semicondutores, metais e óxidos dispostos em configurações *onion-like* (estrutura similar à de uma cebola) compartilham grandes heterointerfaces de ligação, através do que pode ser estabelecida uma forte comunicação eletrônica, levando em consideração as propriedades físico-químicas distintas de cada componente individual. Dentre estas, merecem destaque a fotoluminescência, o comportamento magnético modificado, e respostas catalíticas e fotoeletroquímicas aprimoradas, dependendo da combinação específica [67,69,70].

Os HNCs têm potencial de atuar como elementos chave nanoestruturados multifuncionais sobre os quais novos caminhos de transição para aplicações sem precedentes podem ser estabelecidos. Estes incluem, por exemplo, a possibilidade de montar superestruturas feitas em nanoescala e de desenvolver blocos de construção de novos materiais [69].

2. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi preparar nanocristais semicondutores inéditos do tipo MgCdS, otimizando as condições de preparo pela rota aquosa. Adicionalmente, objetivou-se estudar a formação de nanocristais híbridos de MgCdS com derivados de grafeno, para viabilizar aplicações futuras como biomarcadores, sensores ópticos e sonocatalisadores.

2.1. Objetivos específicos

- Por se tratar de uma composição inédita, avaliar a possibilidade de obtenção de nanocristais ternários com composição MgCdS via síntese coloidal química aquosa, adotando o tratamento hidrotermal para nucleação e crescimento.
- Controlar, por meio de parâmetros reacionais, as propriedades ópticas e morfológicas dos NCs de MgCdS. Via alteração de pH, tempo de síntese e relação estequiométrica de precursores metálicos.
- Sintetizar substratos promissores para interação com os NCs de MgCdS obtidos. Neste caso, foram escolhidos derivados de grafeno: óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), obtidos através de diferentes rotas tanto *bottom up* quanto *top down*, utilizando fontes, como ácido cítrico e grafite.
- Produzir *in situ* nanocristais de semicondutores em matrizes de derivados de grafeno (óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido) de diferentes fontes, a fim de se estudar os efeitos nas propriedades ópticas e eletrônicas do NC de MgCdS quando sintetizado em matriz de grafeno.
- Reunir dados acerca da estrutura, composição e morfologia dos materiais obtidos. Para isto, as amostras resultantes de todas as etapas serão caracterizadas por técnicas espectroscópicas tais como espectro de emissão fluorescente (PL), espectroscopia de absorção no UV-vis, técnicas de caracterização estrutural como Microscopia Eletrônica de Transmissão

(TEM) e Técnicas quantitativas para a análise química, como Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram o cloreto de cádmio hidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pureza 98%), cloreto de magnésio (MgCl_2 , pureza 99%), glutatona reduzida (GSH, pureza $\geq 99\%$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, pureza 99%) e citrato trissódico dihidratado (CitNa, pureza 99%) obtidos da Sigma-Aldrich. O hidróxido de sódio P.A. e o tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram obtidos da Vetec, enquanto que o grafite em pó foi adquirido junto a Dinâmica. Nos experimentos utilizou-se água ultra pura.

3.2. Estratégias metodológicas de preparação de nanocristais de MgCdS

A preparação dos NCs de semicondutores em fase aquosa é realizada usualmente através de 3 passos principais:

- Formação dos complexos de metal-tiol por dissolução de um sal metálico em água, seguido pela adição de uma quantidade apropriada de moléculas orgânicas tioladas, com subsequente ajuste de pH e posterior desaeração por um gás inerte (Ar , N_2);
- Injeção de uma fonte de calcogeneto na solução aquosa preparada no item anterior, resultando na formação de uma dispersão coloidal de espécies calcogeneto-metal-tiol, que frequentemente são chamados de monômeros;
- Nucleação e crescimento dos NCs por tratamento térmico convencional, utilizando-se frequentemente refluxo ou autoclave (tratamento hidrotermal) e irradiação em microondas.

As estratégias adotadas para obtenção e otimização da síntese de nanocristais de MgCdS foram realizadas a partir da necessidade de parametrizar condições de síntese que favorecessem a produção de nanocristais mais estáveis, com melhores propriedades óticas, além da investigação aprofundada do tipo de arquitetura (núcleo-casca, liga ternária de composição homogênea ou liga ternária com gradiente de concentração).

Deste modo, inicialmente foram feitos experimentos para se verificar a possibilidade de formação de nanocristais de MgCdS, uma vez que tal sistema é inédito. Para isso, ambos metais foram adicionados simultaneamente na estequiometria inicial 1:1, juntamente com estabilizantes tiolados, seguidos da adição da fonte de sulfeto.

Constatada a formação de nanocristais de MgCdS, estudaram-se os efeitos de alterações das variáveis de síntese, como pH, tempo de síntese e relação estequiométrica dos precursores metálicos (item 3.3) sobre as propriedades espectroscópicas. Num terceiro momento, testou-se a possibilidade de induzir que a arquitetura dos nanocristais formados fosse de ligas com gradiente de concentração. Neste caso, com base no trabalho de Jang e col [70] foram sintetizados NCs binários de MgS e CdS (itens 3.4 e 3.5) e suspensões de cada um deles foram colocadas em contato com soluções do segundo cátion (cátion metálico que faltava para compor a estrutura ternária). Portanto, no caso de ocorrência de troca iônica, tem-se a formação de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ (item 3.6 a), $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ (item 3.6 b).

Por fim, foram obtidos compósitos de NCs de MgCdS e derivados de grafeno (descrito nos itens 3.10 a e b). As metodologias adotadas para produção dos derivados de grafeno são descritas nos itens 3.8 e 3.9.

3.3. Preparação de Nanocristais (NCs) de ligas ternárias de MgCdS

Esta síntese preliminar, dedicada a verificar se de fato os nanocristais ternários MgCdS se formam, foi realizada seguindo o protocolo descrito no item anterior para a síntese dos NCs de ligas ternárias, com pequenas modificações. Inicialmente, em um balão de 3 bocas (150 mL), foi adicionada uma solução de cloreto de magnésio e cloreto de cádmio (MgCl_2 , 12,5 mL, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e CdCl_2 , 12,5 mL, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente, a mistura de agentes estabilizantes GSH/CitNa (25 mL, $0,06 \text{ mol L}^{-1}/0,06 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada. A relação estequiométrica calculada foi de estabilizantes/ sais metálicos = 1,2. Esta solução teve o pH ajustado em 9 com adição gota a gota de uma solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Para o estudo da avaliação dos parâmetros de síntese, foram realizados experimentos modificando-se as variáveis de síntese conforme a Tabela 1. A segunda etapa foi realizada através da injeção de solução de tiosulfato de sódio pentahidratado (10 mL, 0,04 mol L⁻¹), resultando uma solução transparente sem emissão fluorescente. Em seguida a solução foi submetida a um tratamento hidrotermal convencional, a 100°C, durante 40 minutos. Esta solução foi agitada durante todo o processo de aquecimento.

Tabela 1: Parâmetros de síntese alterados de acordo com o estudo da influência de cada variável.

	Cd:Mg	pH	Tempo de síntese
Variação Cd:Mg	1:1	9	40 min
	1:3	9	40 min
	3:1	9	40 min
Variação pH	1:1	7	40 min
	1:1	8	40 min
	1:1	9	40 min
Variação do tempo de síntese.	1:1	9	30 min
	1:1	9	40 min
	1:1	9	50 min
	1:1	9	60 min

Os NCs recém-preparados foram precipitados a partir da suspensão pela adição de 100 mL de 2-propanol, seguida de centrifugação e ressuspensão em uma quantidade mínima de água destilada. O excesso de sais obtidos durante a reação e de agente estabilizante foram removidos pela realização do procedimento de centrifugação em triplicata. As amostras purificadas foram suspensas em 50 mL de água destilada, e a suspensão resultante foi dividida, sendo parte guardada na geladeira a 4 °C e outra parte congelada a -18 °C e liofilizada em um sistema Terroni LS 3000, obtendo-se assim amostras no estado sólido. Tanto o material líquido como o sólido foram utilizados para as posteriores caracterizações.

3.4. Preparação de NCs binários de MgS

A produção do nanocristal binário semiconductor de MgS seguiu o protocolo de síntese adotado na obtenção de nanopartículas semicondutoras. Inicialmente foram adicionadas a um balão de 2 bocas uma solução de cloreto de magnésio (MgCl_2 , 20mL, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e uma solução de GSH/ cit de sódio (20mL, $0,06 \text{ mol.L}^{-1}/0,06 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação magnética contínua. Em seguida, o pH dessa solução foi ajustado para 9 com uma solução de NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). A relação estequiométrica calculada de estabilizante/ sal metálico é de 1:2,4. Posteriormente, adicionou-se à solução resultante uma solução de tiosulfato de sódio pentahidratado ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$, 10 mL), resultando em uma solução transparente e sem indícios de emissão fluorescente sob iluminação com luz negra. A solução foi transferida para uma autoclave para tratamento convencional hidrotermal, a temperatura de 100°C , durante 40 minutos. Esta solução foi continuamente agitada durante todo o processo de aquecimento. Os nanocristais de liga binária de MgS foram precipitados pela adição de 100 mL de álcool isopropílico e redispersos em 40 mL de água.

3.5. Preparação de NCs binários de CdS

A produção do nanocristal binário semiconductor de CdS seguiu a mesma estratégia descrita no item 3.4, com exceção do uso de CdCl_2 como fonte de íons Cd^{2+} .

3.6. Preparação de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$ e $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$

- a) A fim de sintetizar nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, inicialmente adicionou-se um volume especificado (10 mL) da solução reserva (sob condições de síntese análogas à de cada liga binária) de Cd^{2+} -GSH ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 , $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de GSH) à solução coloidal aquosa preparada de MgS QDs descrita no item 3.4. Em seguida, esta solução foi submetida a um novo tratamento térmico hidrotermal a 100°C . Foram extraídas alíquotas de 2 mL do meio reacional nos tempos de tratamento térmico de 40 min; 60 min; 80 min; 100 min e 120 min.
- b) Para a síntese de nanocristais de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ adotou-se uma estratégia análoga ao item descrito acima, com exceção do nanocristal

de partida (que para este caso foi o CdS) e a solução estoque, que neste caso foi de Mg^{2+} -GSH ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 , $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de GSH).

3.7. Preparação de óxido de grafeno a partir do ácido cítrico

O óxido de grafeno foi preparado por pirólise direta de ácido cítrico (Fig 9). Para a preparação, 2,00 g de ácido cítrico, contidos em um béquer, foram aquecidos em banho de areia a 200°C , por 2 horas. Ao término do tempo de aquecimento, observou-se a formação de um sólido preto (sugerindo a formação do GO-AC) que foi imediatamente dissolvido com agitação vigorosa com 50,0 mL de uma solução de 10,0 mg/mL de NaOH (pH $\sim 12,0$). A solução resultante foi neutralizada para pH 7,0 com HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

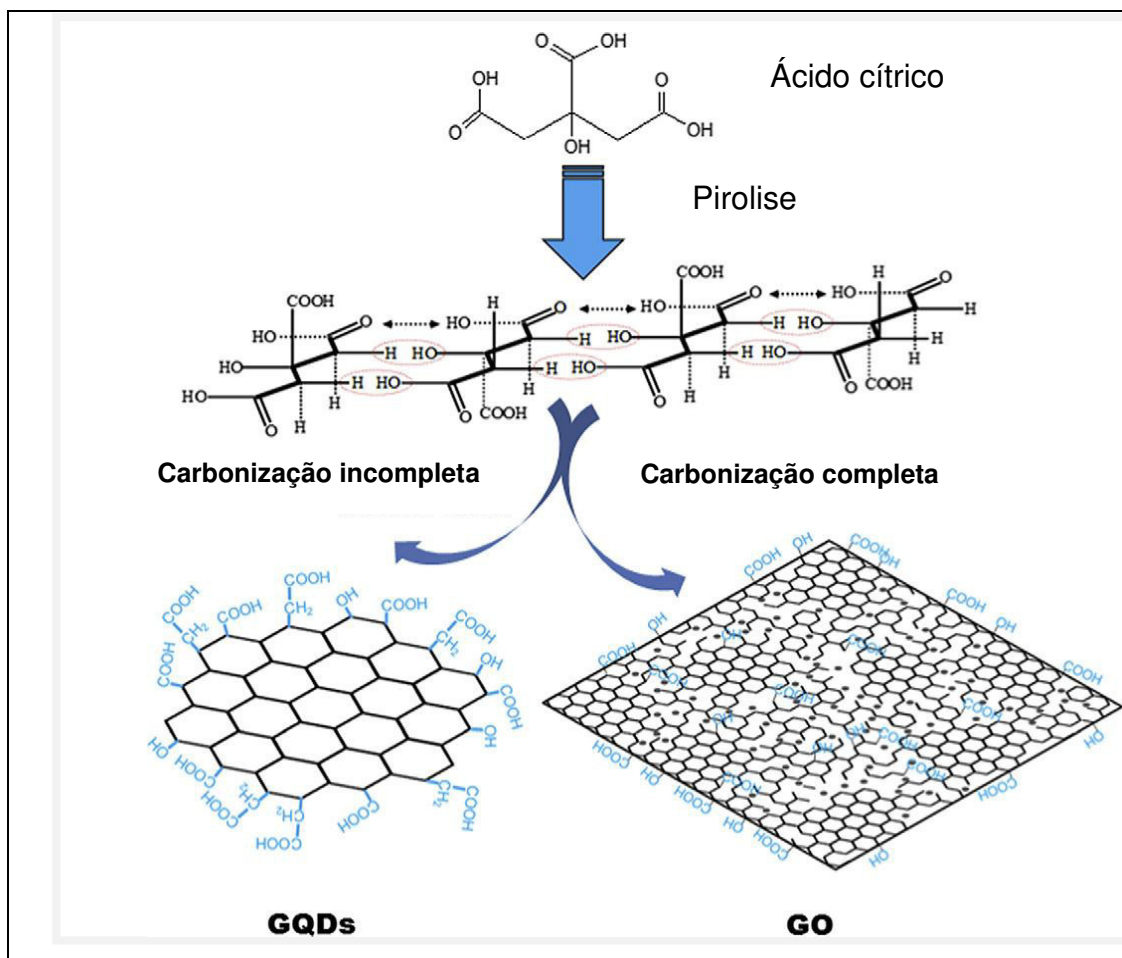


Figura 9. Extraída da referência [71], síntese de óxido de grafeno e *grafeno quantum dots* derivados do ácido cítrico.

3.8. Preparação de óxido de grafeno e grafeno reduzido a partir do grafite

A preparação do óxido de grafeno reduzido foi realizada em duas partes:

1) Preparação do óxido de grafeno a partir do grafite utilizando o método de Hummers modificado [38]. Para essa síntese, foram misturados em um béquer de 500 mL, 15,0 g de KMnO_4 e 5,00 g de grafite. Em seguida, a mistura foi colocada em um banho de gelo para a adição gota a gota (com a bureta) de ácido sulfúrico concentrado (98%, 100 mL) sob agitação constante foi realizada durante 1 h. Após este tempo, verificou-se a formação de uma pasta de cor preta, que foi retirada do banho de gelo. Em seguida foram adicionados rapidamente 400 mL de água deionizada com agitação vigorosa, para prevenir efervescência da solução obtida. Essa solução foi colocada em um banho de glicerina a 90 °C e deixada por mais 1 h, sob agitação constante até a obtenção de um líquido de cor amarelo escuro. A mistura final foi centrifugada e lavada 3 vezes com água para a remoção de resíduo ácido. Na segunda parte foi obtido o óxido de grafeno reduzido a partir da redução de 1 g de óxido de grafeno com 10 g de ácido ascórbico em 50 mL de água deionizada, sob agitação constante durante 48 h, à temperatura ambiente [75]. A solução resultante foi posteriormente utilizada para as caracterizações e a preparação dos compósitos *in situ*.

3.9. Preparação do Compósito de Nanocristais de MgCdS –grafeno

a) MgCdS e óxido de grafeno a partir do ácido cítrico.

Em um balão de 3 bocas adicionou-se uma solução de 40 mL de óxido de grafeno, 0,025 mol L^{-1} de cloreto de cádmio (CdCl_2), 0,025 mol L^{-1} de cloreto de magnésio (MgCl_2), 0,06 mol L^{-1} de glutathione (GSH) e 0,06 mol L^{-1} de citrato de sódio (CitNa). Manteve-se agitação constante durante todo o tempo e ajustou-se para pH 9, com posterior adição de solução de tiosulfato de sódio (0,04 mol L^{-1} , 10 mL). Em seguida a solução resultante foi submetida a tratamento térmico a 100 °C, por 40 min. Por fim, a amostra foi centrifugada (4000 rpm, lavada 3

vezes) e o precipitado foi guardado na geladeira, a 4 °C, para caracterizações posteriores.

b) MgCdS e óxido de grafeno reduzido a partir de grafite.

Para a obtenção do compósito de NCs de MgCdS-rGO, 2 mL da solução de rGO, obtido como descrito anteriormente, foi adicionado a um balão de 3 bocas. Em seguida, adicionou-se 38 mL de uma solução contendo 0,025 mol L⁻¹ de CdCl₂, 0,025 mol L⁻¹ de MgCl₂, 0,06 mol L⁻¹ GSH e 0,06 mol L⁻¹ de CitNa e procedeu-se de modo idêntico ao descrito no item 3.10 a.

3.10. Técnicas de Caracterização

Espectroscopia de Absorção no ultravioleta visível (UV-vis): As medidas ópticas de absorção foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45 na região de 400-700 nm, em temperatura ambiente.

Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL): As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um instrumento Perkin Elmer LS 55 na região de 400-800 nm, com abertura das fendas 10 e 5 nm, excitando-se as amostras nos comprimentos de onda 350 e 450 nm. O rendimento quântico foi calculado tendo-se o corante a rodamina (QY = 95%, excitação = 400 nm) como referência padrão.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): Os aspectos morfológicos e cristalinos das amostras de NCs de MgCdS e dos compósitos de MgCdS-grafeno foram obtidos através da aquisição de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, MSC-Jeol 2100 operando a 200kV) localizado no LNNano- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. Para a deposição das amostras, suspensões aquosas (diluídas e testadas para fraco espalhamento visual com apontador laser simples He-Ne) foram ultrassonificadas por 10 min, seguido de retirada de alíquota próxima a superfície do líquido e deposição de 2 gotas sobre as telas. As amostras foram secas a temperatura ambiente.

Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS): Para determinar as concentrações de Mg e Cd nos NCs de MgCdS, inicialmente foi construída uma curva de calibração, utilizando padrões dos metais e as dispersões de

NCs de MgCdS foram diluídas (2000x) em água ultra pura antes da medida. As medidas foram realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu AA-700.

4. Resultados e discussões

Este capítulo é reservado para a apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir da síntese do nanocristal semicondutor ternário de MgCdS e do preparo dos nanocompósitos de MgCdS com derivados de grafeno, através de diferentes vias de obtenção. O foco deste estudo consiste na investigação das propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais e seus respectivos comportamentos estruturais, através de respostas obtidas de diferentes técnicas de caracterizações como espectroscopia de absorção no UV-visível, espectrofluorimetria (ou espectroscopia de fotoluminescência, PL), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectrometria de absorção atômica (AAS). A obtenção de nanocristais de MgCdS é inédita, assim como a produção de nanocompósitos de MgCdS com derivados de grafeno, de maneira que podem ser considerados como uma nova contribuição na área de nanomateriais. Dessa forma, fica evidente a relevância da análise destes materiais e de seus potenciais para os mais variados fins.

A síntese aquosa de NC de MgCdS realizada neste trabalho baseou-se no método *bottom-up*, envolvendo duas etapas mecânicas, descritas anteriormente no item 3.2. A solução resultante da primeira etapa, a partir da qual o processo de nucleação é iniciado, não apresenta fotoluminescência como observado sob iluminação UV, devido ao desordenamento da superfície e a supressão ocasionada pelos defeitos intrínsecos a esta desordem. Para que ocorra o ordenamento e reconstrução superficial, é necessário o tratamento térmico, neste caso, o tratamento hidrotermal, que ocasiona o crescimento térmico resultando em NCs de MgCdS luminescentes. Foram realizadas alterações em parâmetros de síntese como pH, tempo de síntese e razão estequiométrica Mg:Cd a fim de se compreender o efeito de tais parâmetros sobre as propriedades ópticas e eletrônicas. No entanto, foram adotados parâmetros fixos (pH 9, estabilizante GSH/CIT, tempo de síntese 40 minutos, razão Mg:Cd de 1:1) para a produção de compósitos em matriz de grafeno. Estes parâmetros foram adotados visando a obtenção de nanocristais com propriedades

ópticas mais intensas e com ajuste intermediário dessas propriedades entre os dois nanocristais semicondutores contribuintes (CdS e MgS). Além disso, as amostras deveriam apresentar uma maior estabilidade coloidal, com partículas cujo diâmetro fosse adequado para se notar uma alteração decorrente da implementação dos derivados de grafeno. Dessa forma, inicialmente serão apresentados os dados da caracterização do NC de MgCdS com os parâmetros fixos adotados, seguidos do estudo da influência dos parâmetros de síntese, dos resultados provenientes da obtenção da estrutura ternária de MgCdS por toca iônica, finalizando com a caracterização dos compósitos de MgCdS-derivados de grafeno.

4.1. Síntese e caracterização de nanocristal ternário inorgânico de MgCdS

A primeira parte a ser discutida é a síntese preliminar, que foi realizada utilizando-se estequiometria Cd:Mg de 1:1, a fim de verificar se de fato ambos os cátions poderiam ser incorporados à mesma nanoestrutura. As amostras foram caracterizadas por espectrometria de absorção atômica e espectroscopias de absorção e emissão no UV/visível.

A análise semi-quantitativa foi realizada por AAS, através da qual pode ser extraída a concentração em mol L⁻¹ de cada elemento metálico (Mg e Cd) presente na amostra, para comparação destes dados com a estequiometria inicial adotada na síntese. Os resultados obtidos revelaram uma concentração de Mg²⁺ de 0,03 mol L⁻¹, enquanto que a concentração de Cd²⁺ foi de 0,051 mol L⁻¹, portanto em uma proporção Mg:Cd de 0,37:0,63. Estes valores de proporção diferem da estequiometria nominal usada na síntese, refletindo a reatividade intrínseca dos diferentes precursores metálicos. No entanto, indicam a presença de ambos os elementos metálicos nas amostras analisadas.

As suspensões de nanocristais obtidas foram caracterizadas pelas espectroscopias de absorção no UV-visível e emissão no PL (Figuras 10a e b). Os espectros de emissão revelam apenas uma banda na região do azul, o que de fato é notado após a síntese, quando o comportamento de emissão

é supervisionado visualmente pela observação das amostras sob iluminação UV, 365 nm, constatando-se que a amostra emitia no azul.

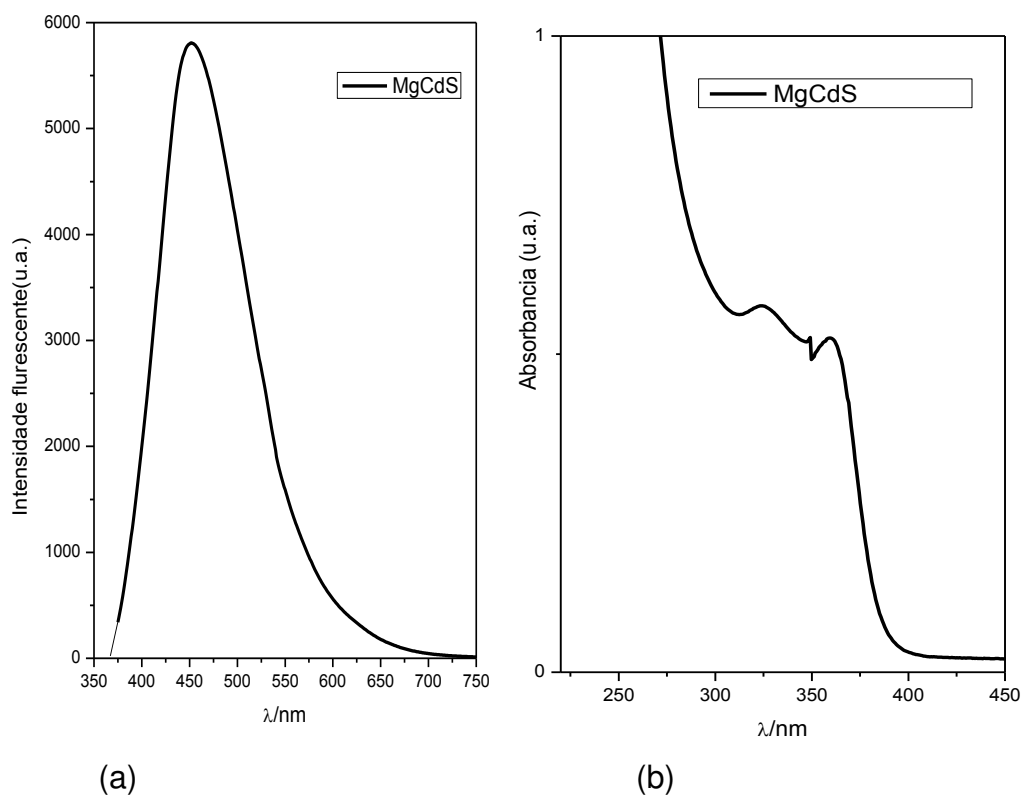


Figura10. (a) Espectro de emissão de MgCdS;(b) Espectro de absorção de MgCdS.

A presença de apenas uma banda de emissão (Figura 10a) evidencia a ausência de defeitos na superfície os quais, se estivessem presentes, gerariam uma banda adicional em comprimentos de onda maiores. Vale comentar que a banda de emissão está localizada numa região intermediária ao comprimento de onda de emissão dos constituintes binários isolados (CdS e MgS *bulk*), o que pode ser um indício da formação do composto ternário. A emissão do CdS *bulk* é em 512 nm e do MgS *bulk* é em 258,5 nm, logo a emissão em 426 nm para o material obtido é consistente com a presença de MgCdS, apesar de não ser uma evidência inequívoca. A posição do pico de luminescência da amostra está diretamente associada ao tamanho do nanocristal, enquanto que a largura do pico está correlacionada à distribuição de tamanhos dos nanocristais [31].

No espectro de absorção (Figura 10b), observam-se duas bandas de absorção em 324 nm e 360 nm. A presença de duas bandas poderia, em princípio, ser atribuída a defeitos contidos na estrutura da superfície. No entanto, por se tratar de uma composição ternária, este efeito pode estar relacionado diretamente à formação de nanocristais heterogêneos, compostos por MgS e CdS em sua estrutura, seja em arquiteturas do tipo caroço-casca ou na forma de liga. Com relação às contribuições dos componentes para a formação da banda de condução, uma possibilidade seria a partir de combinações lineares dos orbitais atômicos vazios 5s de Cd^{2+} e 3s de Mg^{2+} , respectivamente, enquanto a borda da banda de valência poderia ser considerada como uma combinação linear de orbitais p de S^{2-} para ambos os componentes [21,32]. Sendo assim, seria possível supor que as diferentes bandas sejam geradas a partir da contribuição de cada semicondutor binário. É necessário deixar claro que, além do tamanho, os nanocristais de semicondutores ternários apresentam propriedades fotoluminescentes condicionadas à composição. A partir das posições das bandas, foram calculadas as energias de transição utilizando-se a equação 3 [73]:

$$E_g = 1240/\lambda_{\text{máx}}, \quad (\text{Equação 3})$$

onde $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda máximo de absorção em nanômetros. Os valores calculados foram de 3,4 eV e 3,82 eV. Em princípio, para um semicondutor binário, a transição de menor energia é associada à transição eletrônica através do *band gap*. Considerando-se que os valores de *band gap* para CdS e MgS *bulk* são 2,42 eV e 4,80 eV, respectivamente, as energias de transição observadas são intermediárias entre os *band gaps* dos semicondutores *bulk* isolados. As possíveis origens destas transições serão discutidas a seguir.

O perfil característico do espectro de absorção (Figura 10b) do MgCdS, também pode ser interpretado de acordo com sua arquitetura. Como dito anteriormente, a composição ternária de MgCdS é composta por dois semicondutores binários, que contribuem de forma diferente para a BV e BC.

Trabalhos da literatura [67,68,72] associam a ocorrência de duas bandas à presença de estruturas caroço-casca que, por sua vez, se subdividem em diferentes tipos (Figura 11). A estrutura eletrônica de sistemas ternários heteroestruturados por dois ou mais semicondutores inorgânicos pode ser descrita por três possíveis configurações de diagrama energético, de acordo com a formação de cada borda de banda e localização dos portadores de carga (elétron e buraco) depois da fotoexcitação. Estes modelos são categorizados como tipo I, tipo I reverso (ou quase tipo II) e tipo II, como descrito no item 1.5.1. [64-69]. No tipo I, o *band gap* do componente da casca é maior que o do material do caroço, fazendo com que os portadores de carga se mantenham no caroço, pois a energia mais baixa absorvida leva a esta situação. No tipo I reverso, apesar do *band gap* da casca ser maior, há um alinhamento entre as bordas das bandas de condução do caroço e da casca, de modo que a menor energia absorvida mantém o buraco no caroço e o elétron pode se localizar desde o caroço até a casca. Por fim, no tipo II os *band gaps* do caroço e da casca são semelhantes, havendo, porém, um desalinhamento tanto entre as bandas de valência quanto entre as de condução, de modo que a menor energia absorvida mantém o buraco no caroço e o elétron na casca. (Figura 11) [64,67,72].

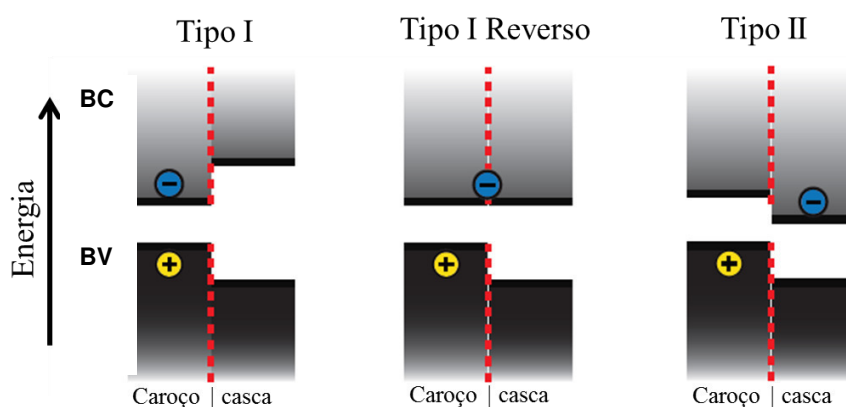


Figura 11. Diferentes tipos de estrutura caroço-casca com a possível localização do elétron-buraco.

Uma possibilidade plausível no presente caso é que os QDs obtidos através da síntese de um único passo tenham uma arquitetura caroço-casca

tipo I com um revestimento apresentando gradiente de composição química em sua interface. Em geral, as arquiteturas caroço-casca sem gradiente de concentração são formadas a partir de métodos envolvendo duas etapas de síntese, em que na primeira é formado o caroço que, após purificado, é submetido à deposição da casca na segunda etapa. No presente caso, consideramos os fatores a seguir para elaborar a suposição de que foi obtida uma arquitetura caroço-casca, porém sem uma segregação completa entre caroço e casca, o que equivale a dizer que a interface é difusa. Primeiramente, ambos os metais foram adicionados em uma única etapa, o que torna improvável a formação de estruturas caroço-casca completamente segregadas. Em segundo lugar, o resultado da análise química por AAS sugeriu que o precursor de Mg tem reatividade mais baixa, tornando plausível que o caroço seja rico em Cd^{2+} . Por fim, temos a presença de duas bandas de absorção. (Figura 12) [67,72].

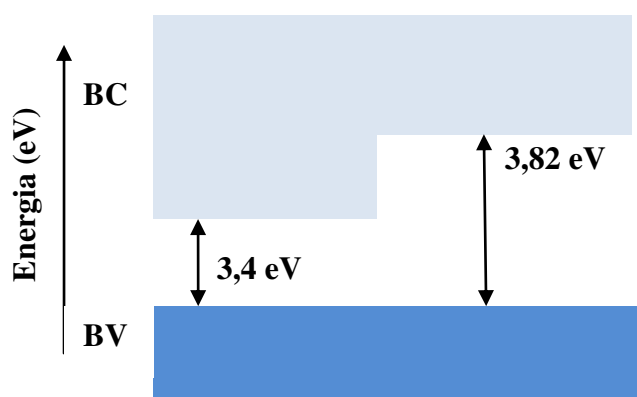


Figura 12. Estrutura eletrônica caroço-casca do MgCdS com a possível localização do elétron-buraco.

A amostra de MgCdS exibe uma banda simétrica no espectro de emissão (Figura 10a), sugerindo uniformidade de forma para os nanocristais obtidos, apresentando um valor de largura a meia altura (FWHM) de 70,8 nm. A largura sugere uma larga distribuição de tamanhos, o que pode ser justificado pela interrupção da formação da casca em alguns QDs no momento que o tratamento hidrotérmico é finalizado. Pode-se também inferir a ausência de defeitos na superfície, com base na presença de somente

uma banda de emissão intensa, que é uma consequência da passivação ou remoção de defeitos de superfície pela presença da casca [68,69].

A partir do pico de luminescência em 426 nm foi possível calcular o rendimento quântico fluorescente–QY (%) por comparação com reagente padrão rodamina 6G, obtendo-se um rendimento de 76,8%, que pode ser considerado elevado para NCs preparados pela rota aquosa. A diferença entre os máximos das bandas nos espectros de absorção (324 nm) e de emissão (426 nm) é uma observação comum. Este deslocamento é chamado de *Stokes shift* (como mencionado na introdução) e é explicado com base em regras de seleção específicas para o éxciton, que fazem com que a absorção e a emissão ocorram entre diferentes estados eletrônicos. Quando um fóton emitido tem menos energia do que o fóton absorvido, essa diferença de energia é refletida como deslocamento entre as bandas de absorção e emissão, tal comportamento pode ser atribuído a *traps* na estrutura do nanocristal, bem como a mobilidade do elétron na banda de condução composta por caroço-casca que contribui com diferentes valores energéticos entre bandas [67,69,72].

A análise da morfologia das amostras (Figuras 14a-b, 15 e 16) foi realizada através da interpretação das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, as quais revelaram que as nanopartículas de MgCdS apresentam formas predominantemente esféricas, podendo ser resultado das seguintes hipóteses: 1) Formação de NCs de CdS e MgS completamente segregados (Figuras 13a e 13e), 2) Formação de NCs ternário com arquitetura caroço-casca com interface difusa (Figura 13b), 3) Formação de NCs de MgCdS com gradiente de composição por toda sua estrutura (Figura 13c) e 4) Obtenção de NCs ternário com arquitetura caroço-casca com interface segregada (Figura 13d). A partir da análise em conjunto dos dados espectroscópicos e morfológicos, é possível manter a suposição de que houve a formação de NCs caroço-casca tipo I com gradientes de concentração química em sua interface (Figura 13b). Tal consideração é embasada no fato de que, em geral, o que se denomina de casca são camadas de espessura extremamente fina e que, em geral, não geram um contraste observável nas imagens de microscopia de

transmissão. Além disso, um NC que apresenta uma arquitetura caroço-casca pode ter um arranjo em que a interface entre o núcleo e as camadas que o reveste, delimita a natureza do material (Figuras 13 b e d). Uma interface mais discreta (típica de uma estrutura caroço-casca com gradiente de concentração) ameniza os efeitos estruturais de rede com uma mudança gradual na interface entre o núcleo e a casca (Figura 13b) [67,68].

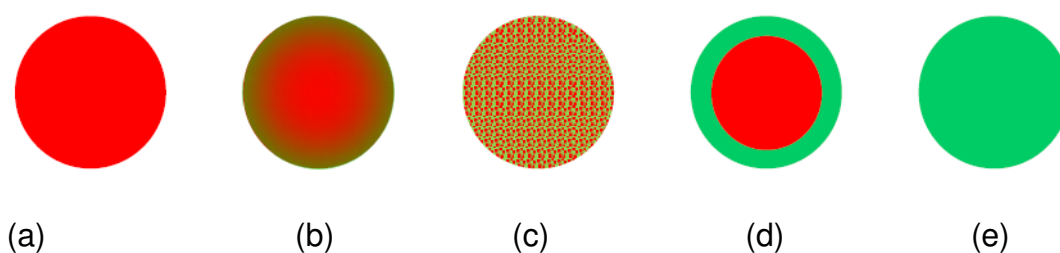


Figura 13. Possíveis arquiteturas de NCs de MgCdS e arquiteturas do NCs binários que o compõe; (a) NC esféricos binário de CdS; (b) NC caroço-casca com interface difusa de MgCdS; (c) NC de liga ternária homogênea com gradiente de concentração de MgCdS; (d) NC caroço-casca com interface segregada CdS@MgS; (e) NC esférico binário de MgS.

As imagens de TEM (Figuras 14a e b) mostram QDs com tamanho aparentemente uniforme. Vale comentar que imagens com maior contraste estão sendo obtidas, para se fazer medidas confiáveis de tamanho, além de imagens com mapeamento elementar por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) para excluir a presença de misturas nanocristais distintos de CdS e MgS. No entanto, a presença de contornos de difícil definição é comum para os semicondutores metálicos. Estes NCs apresentaram satisfatória dispersibilidade em meio aquoso e alta cristalinidade, que é confirmada pelo aparecimento dos planos cristalográficos (Figuras 15 e 16). O tamanho médio dos NCs de MgCdS obtidos nestes experimentos é de aproximadamente 2,5 nm [63,67,68].

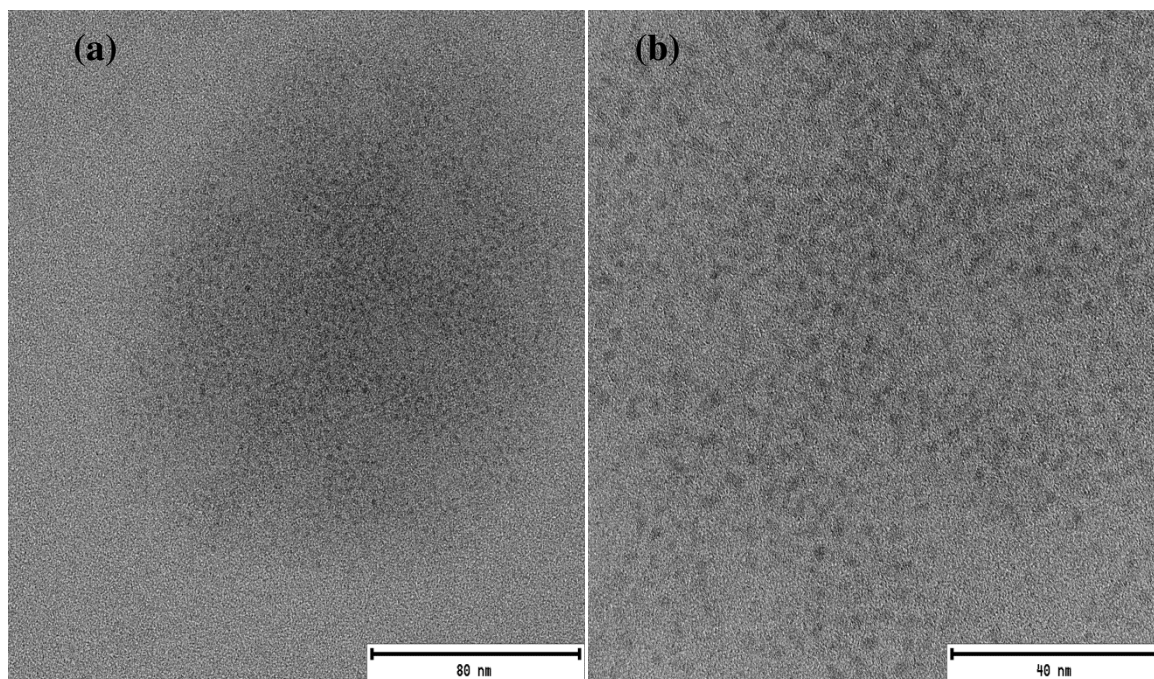


Figura 14. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de MgCdS. (a) Barra de escala: 80 nm; (b) Barra de escala: 40 nm.

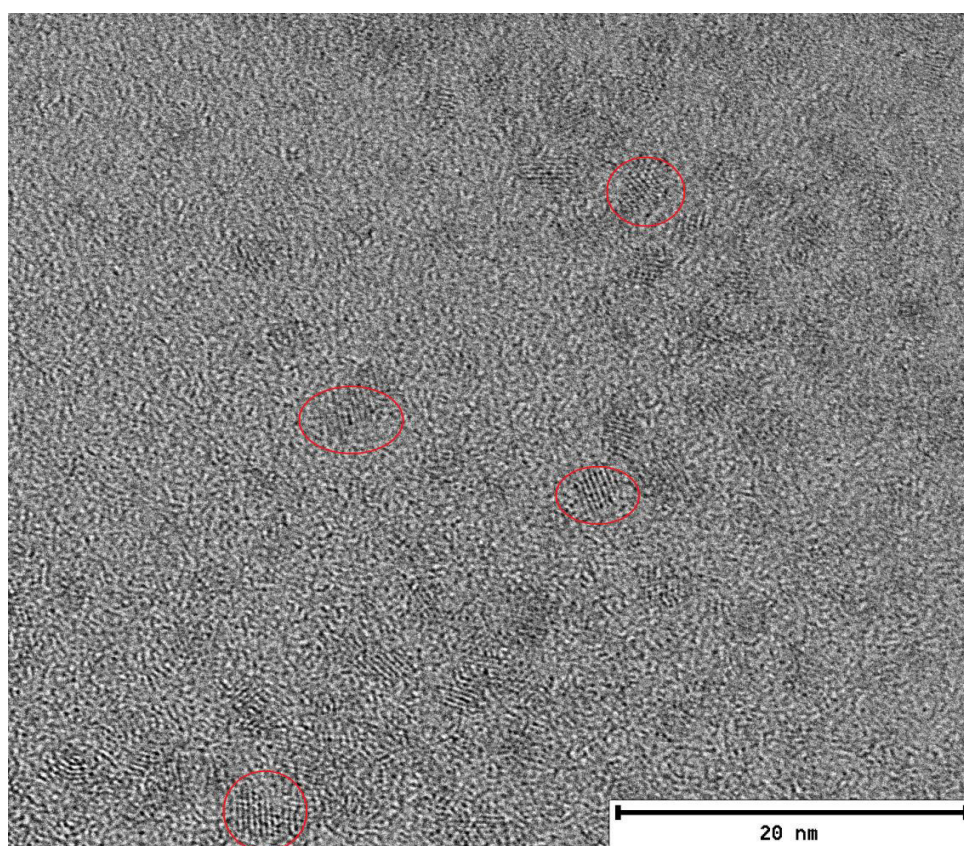


Figura 15. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de MgCdS

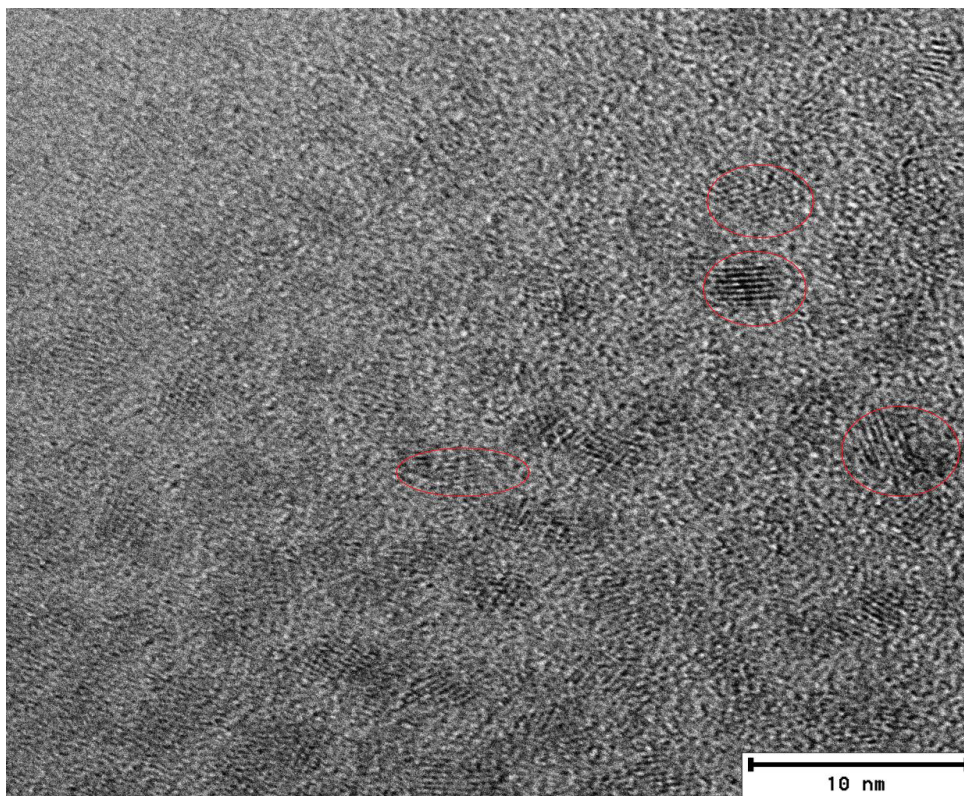


Figura 16. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de MgCdS

As Figuras 15 e 16 apresentam planos cristalográficos bem definidos, mas sem continuidade. Neste caso, para os NCs são esperados estados de defeitos na superfície, os quais originam estados de energia fortemente localizados, sendo que isso ocorre justamente por causa da elevada razão superfície-volume. Em NC, os átomos de superfície têm poucos vizinhos comparados aos átomos localizados no interior e, portanto, quanto menor o NC maior a fração de átomos localizados na superfície. Os átomos da superfície de uma face do cristal não estão inteiramente ligados à rede cristalina, o que inviabiliza a periodicidade cristalina, proporcionando um ou mais orbitais incompletos ou ligações erráticas para cada átomo exposto à parte externa do cristal [2,32,76]. No entanto, o uso de agentes estabilizantes, como é o caso da glutathione no presente trabalho, permite passivar os defeitos de superfície, de modo que estes não causem efeitos deletérios às propriedades luminescentes.

4.1.1. Estudo da influência das variáveis de síntese

Neste tópico será discutida a síntese de nanocristais de MgCdS, alterando-se os seguintes parâmetros de síntese: tempo de síntese, pH e relação estequiométrica Cd:Mg, com o intuito de observar possíveis alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas das amostras. Para que esse estudo fosse possível, a cada parâmetro de síntese que foi variado, os demais eram mantidos fixos. Estas amostras foram caracterizadas por técnicas de análises ópticas, tais como PL e UV-vis.

Outra razão para o estudo do efeito das variáveis de síntese consiste na obtenção de nanocristais de MgCdS que apresentem propriedades ópticas intermediárias aos contribuintes binários da nanopartícula (CdS e MgS), permitindo adicionalmente controlar as energias absorvidas mediante o controle da composição[67,72].

4.1.1.1. Influência do tempo de Síntese

Os espectros de emissão (Figura 17a) e de absorção (Figura 17b) dos NCs foram analisados em relação à evolução temporal de 30, 40, 50 e 60 minutos da síntese em tratamento hidrotermal, com os fatores de síntese fixos, ou seja, relação dos precursores (Mg:Cd:S:GSH-Cit 1:1:0,2:2,4) e pH 9. Foi possível observar, com base em deslocamentos de bandas nos espectros, que o aumento contínuo de tempo favoreceu sutilmente o crescimento da partícula. As bandas de absorção e de emissão deslocaram a partir do tempo de 50 min, para maiores comprimentos de onda. Além do deslocamento, observou-se também que para maiores tempos, houve um alargamento destas bandas (de 50 e 60 minutos) apresentando valores respectivos de FMWH de 114 e 121, o que é sugestivo de uma suspensão coloidal com larga distribuição de tamanho. Por outro lado, a intensidade luminescente aumenta acentuadamente (para o tempo de 50 minutos) chegando a um rendimento quântico de 85% [2,5,32].

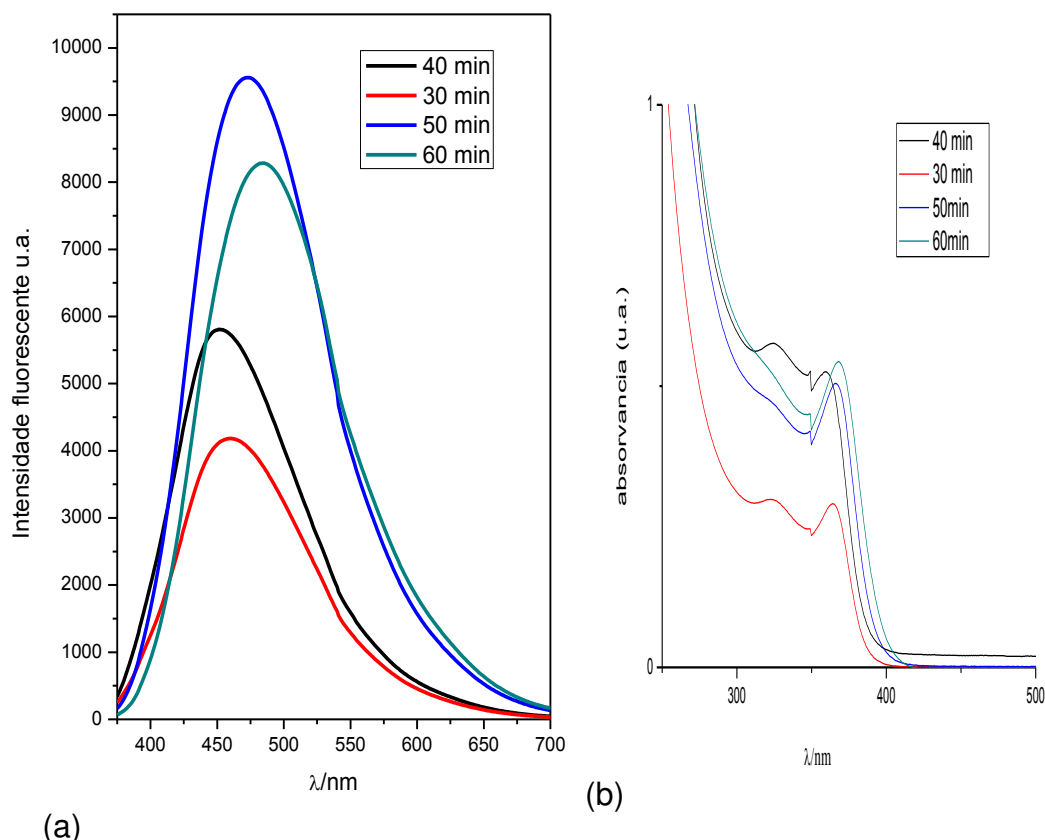


Figura 17. (a) Espectros de emissão; (b) Espectros absorção dos tempos de síntese de 30 a 60 minutos.

O aumento da intensidade pode ser interpretado considerando-se que, com o aumento do tempo de síntese, o revestimento vai proporcionar uma passivação química mais eficiente, pois o aumento do tempo favorece a remoção dos sítios de recombinação não radiativa, levando a uma melhoria da emissão associada à recombinação direta elétron-buraco (emissão) [67,73].

Por outro lado, com o aumento do tempo de reação tem-se um aumento da espessura da casca. Neste contexto, o pico de emissão pode ter se deslocado para maiores comprimentos de onda devido a um processo chamado de fuga de éxcitons para as camadas mais externas. Tal processo é descrito como um aumento do espaço disponível ao éxciton originário do caroço, que pode se deslocar para a casca. Ou seja, supondo que o caroço

permaneceu com o mesmo tamanho, ainda assim a recombinação do éxciton se comporta de acordo com um espaço disponível maior [67,72].

4.1.1.2. Influência da variação de pH

O efeito do pH foi investigado para NCs de MgCdS sob aquecimento: hidrotermal convencional ($t = 60$ min) e relação estequiométrica dos precursores Cd:Mg fixa em 1:1. O conjunto de espectros eletrônicos de absorção e emissão óptica para os diferentes valores de pH (7,0, 8,0 e 9,0) se encontram nas Figuras 18a e 18b. Para todas as amostras, os espectros de absorção exibem duas bandas, enquanto os espectros de emissão dos NCs revelam apenas uma banda, com deslocamento pouco significativo com a variação do pH.

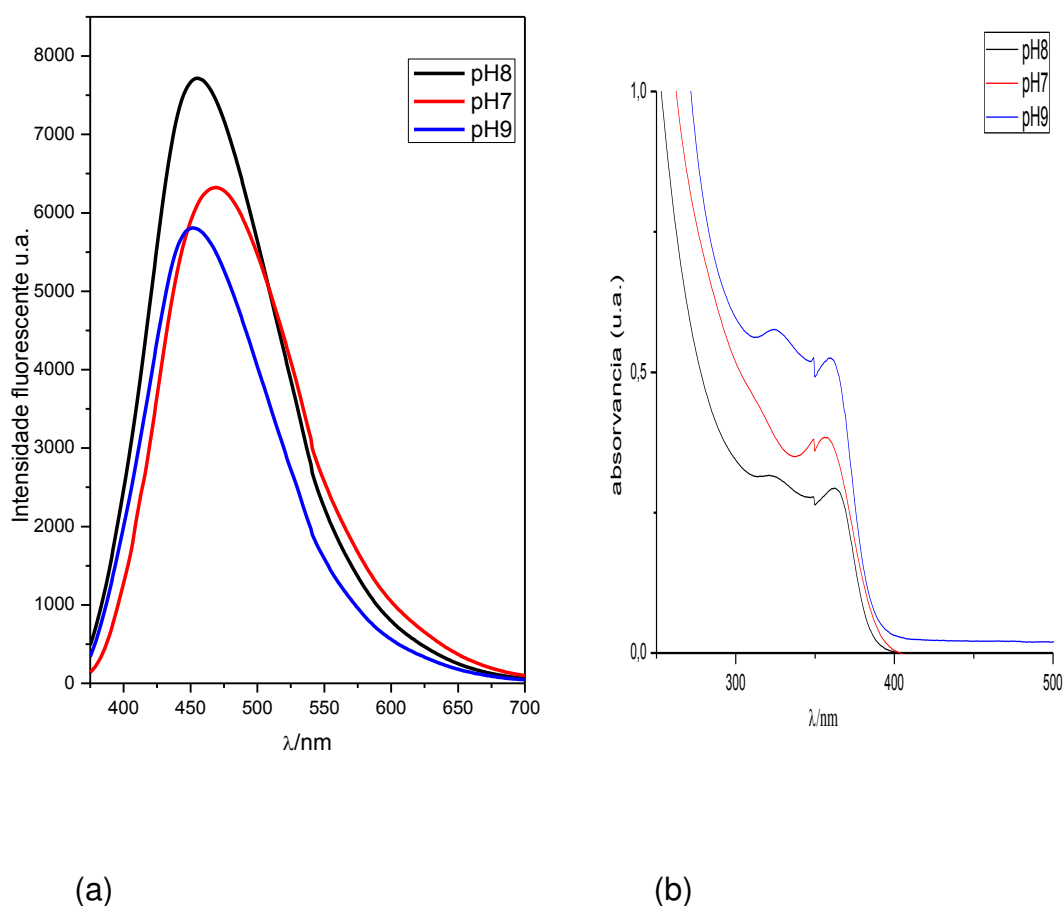


Figura 18. (a) Espectros de emissão ; (b) Espectros de absorção da variação de pH.

Portanto, pode-se considerar que na faixa de pH estudado, praticamente não houve efeito de deslocamentos significativos provavelmente em virtude da pequena variação de pH. No entanto, optou-se por não ampliar a faixa de pHs estudados, pois não é recomendado trabalhar com estes cátions, mais especificamente o Mg^{2+} em pH mais elevados. Por outro lado, pHs mais baixos prejudicam o efeito estabilizador da glutathione, devido ao seu pK_a , pois a mesma deve estar desprotonada para propiciar estabilidade coloidal por efeito de repulsão eletrostática. Apesar de não apresentar deslocamento acentuado, o rendimento quântico fotoluminescente dos NCs preparados foi bastante elevado, chegando a 83% [64,66,69].

4.1.1.3. Influência da relação estequiométrica dos precursores Cd:Mg

Com o intuito de investigar a relação entre a estequiometria inicial da síntese e propriedades ópticas de NCs de MgCdS , foram sintetizadas amostras utilizando-se três proporções reacionais iniciais diferentes dos cátions $\text{Mg}:\text{Cd}$ (1:1,3:1,1:3). As demais variáveis de síntese foram mantidas fixas em pH 9, 40 minutos de tempo de síntese em tratamento hidrotermal convencional.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção e emissão no UV-visível. As bandas nos espectros de emissão (Figura 19 a) revelaram que, com qualquer alteração da relação estequiométrica entre os diferentes metais de 1:1, ocorrem deslocamentos para maiores comprimentos de onda, o que pode ser resultado de vários fatores. Tanto o crescimento dos nanocristais pelo aumento da espessura da casca (no caso do aumento na proporção de Mg^{2+}) quanto o aumento da proporção de Cd^{2+} (devido ao *band gap* menor do CdS) podem justificar este comportamento. No entanto, dados de análise química por AAS e imagens TEM ainda estão em andamento para uma discussão mais conclusiva. Observou-se também que, para os dois casos, ocorreram alargamentos das bandas de emissão quando aumentou a proporção de cada metal no sistema ternário. Isto possibilita sugerir que o aumento da proporção de ambos os metais na

relação estequiométrica contribui para uma distribuição de tamanho menos uniforme [67,68].

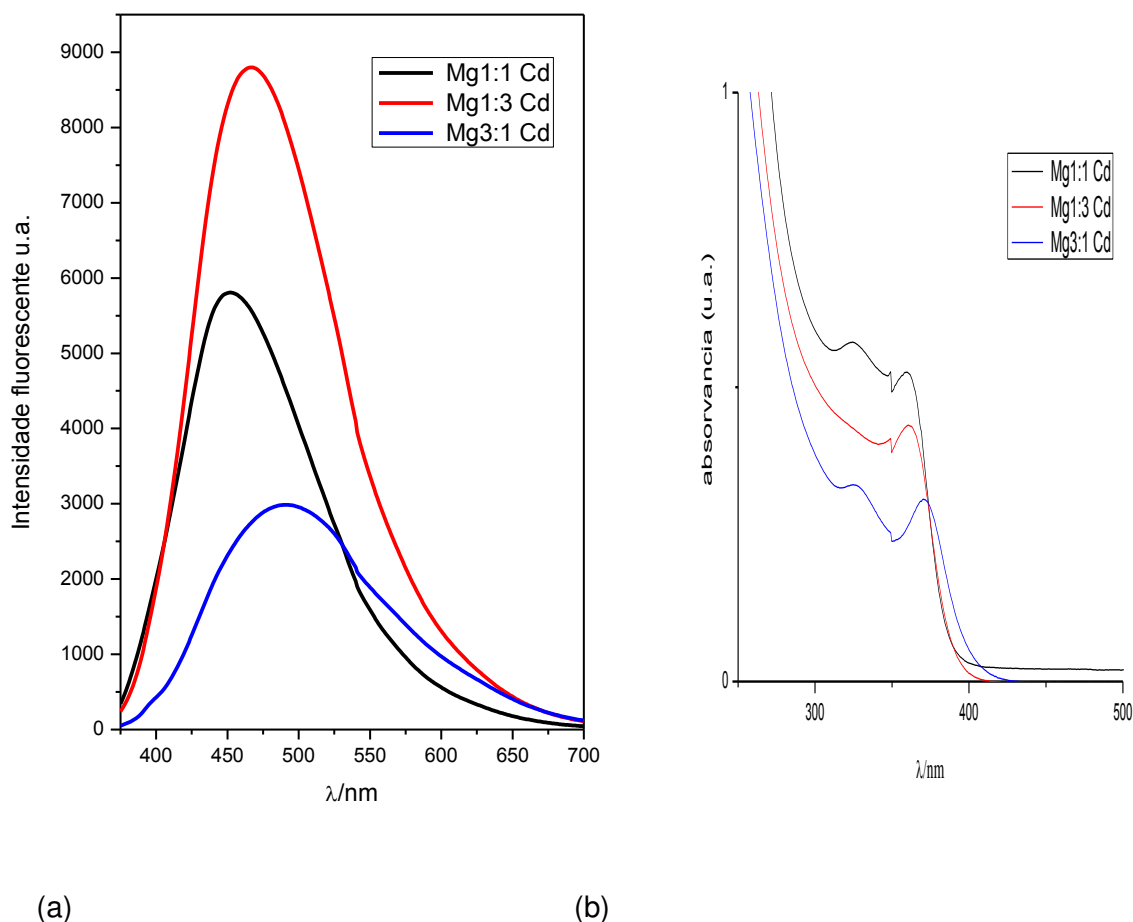


Figura 19.(a) Espectros de emissão ;(b) Espectros de absorção da variação da relação estequiométrica.

O aumento da proporção inicial de Cd^{2+} levou a um aumento da intensidade luminescente (rendimento quântico 85%), o que pode ser justificado por uma passivação efetiva da superfície, possivelmente pela interação mais favorável das moléculas de tióis com íons Cd^{2+} na superfície do que com íons Mg^{2+} . Por outro lado, o aumento da proporção inicial de Mg^{2+} promoveu uma menor intensidade fluorescente (rendimento quântico de 45%), com alargamento da banda. Isto pode ser associado a uma distribuição de tamanho menos uniforme (FMWH 138), comparado aos nanocristais obtidos com relação estequiométrica de 1:1 e com maior proporção de Cd^{2+} [67,72].

Quanto aos espectros de absorção, Figura 19b, estes permitem observar que, para as amostras com estequiometria 1:1 e proporção maior de Cd^{2+} , não houve deslocamento das posições da banda de menor energia. Por outro lado, houve um deslocamento da banda de absorção de menor energia para comprimentos de onda maiores para a amostra com maior proporção de Mg^{2+} . De fato, no espectro de emissão, o deslocamento para comprimentos de onda maiores também foi mais pronunciado para esta amostra, o que levanta a hipótese de crescimento da casca. Tal hipótese será testada com a realização de experimentos adicionais com outras proporções iniciais, dados de análise química AAS e retirada de alíquotas a tempos inferiores de síntese [67,68,72].

4.2. Estudo da formação de liga ternária de $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ por troca iônica

A avaliação da possibilidade de obtenção de $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ por troca iônica consistiu em experimentos realizados em duas etapas: inicialmente a obtenção de nanocristais distintos de MgS e CdS (procedimentos descritos nos itens 3.4 e 3.5) seguido da adição de Cd^{2+} a estrutura de MgS e, alternativamente, da adição de Mg^{2+} na estrutura de CdS (como descrito anteriormente nos itens 3.6 e 3.7). Vale enfatizar que, nas etapas em que são esperadas trocas iônicas, não mais se adiciona a fonte de íons S^{2-} , de modo a se evitar a formação de nanocristais segregados do segundo elemento metálico. Exemplificando, ao se adicionar íons Cd^{2+} à suspensão de MgS sem a fonte de S^{2-} , a hipótese de formação de CdS isolado pode ser, em princípio, desconsiderada. Estão sendo feitos testes de controle, submetendo-se cada nanocristal binário aos mesmos protocolos de aquecimento, na ausência do segundo cátion, a fim de se avaliar o efeito do aquecimento sobre os caroços [68,72].

4.2.1. Caracterização dos NCs binários de MgS e CdS

A formação dos nanocristais de MgS (que não apresentou espectro de emissão) pode ser observada através do conjunto de resultados obtidos das técnicas de caracterização TEM, UV-visível e AAS. O espectro de UV-visível do nanocristal de MgS (Figura 20) exibe uma banda de absorção com comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) em 335 nm [32].

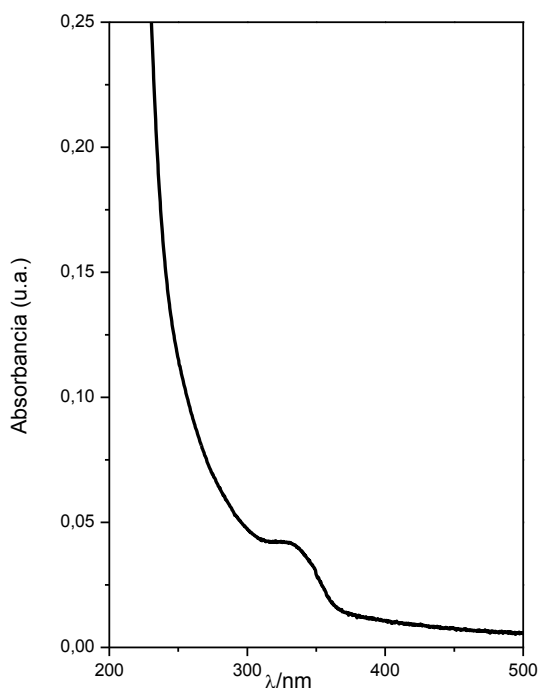


Figura 20. Espectro de absorção do MgS.

A Figura 21 revela que os QDs de MgS têm estruturas esféricas de boa cristalinidade, bem dispersas e sem a presença de aglomerados, com um diâmetro médio de 1,9 nm [32].

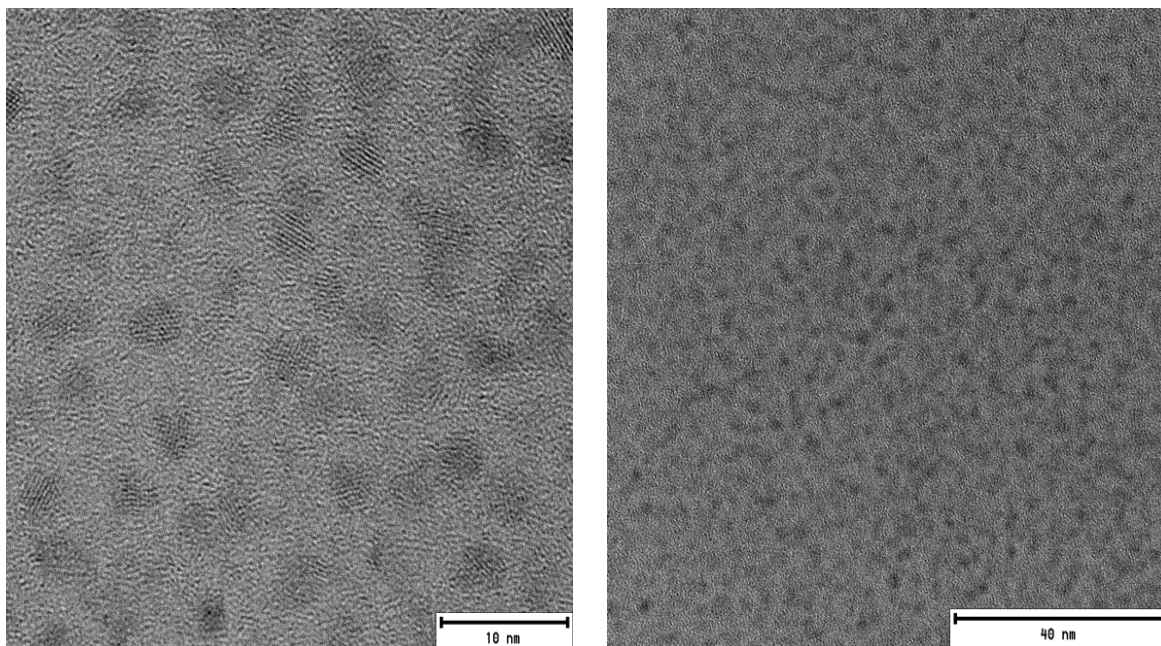
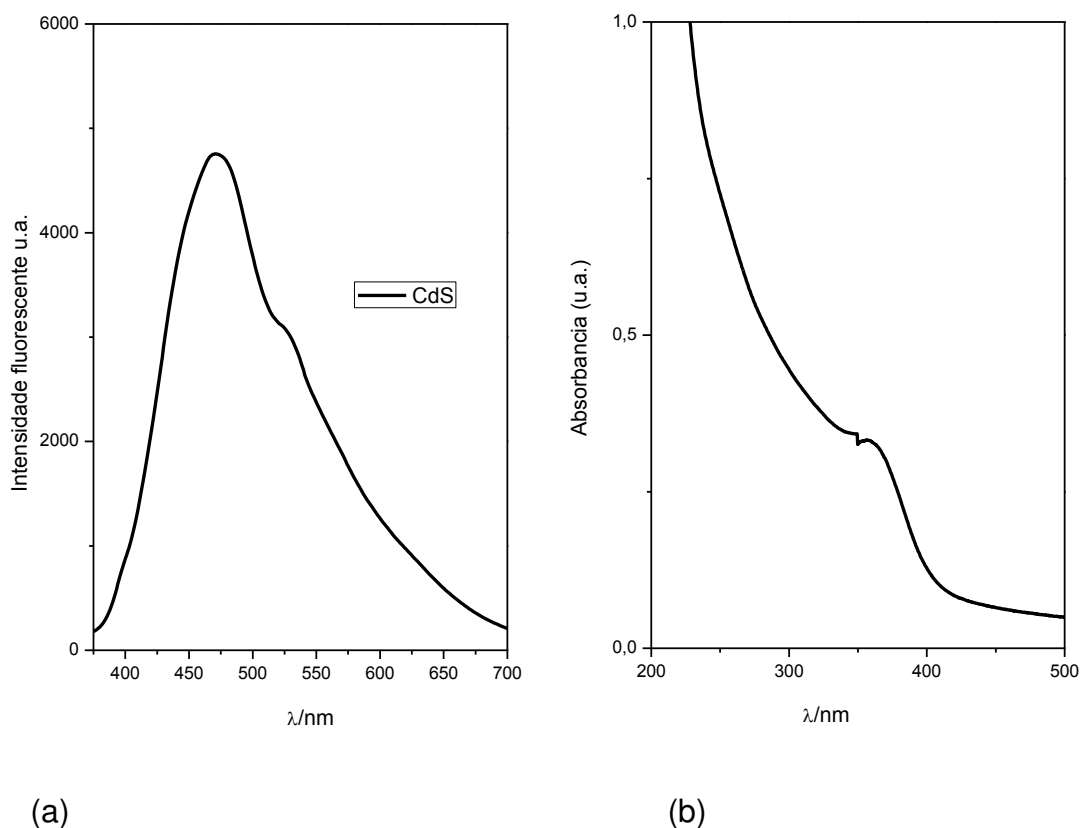


Figura 21. Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCs de MgS.

A síntese de NCs de CdS por rota aquosa forneceu um espectro de emissão (Figura 22a) largo, portanto sugestivo de larga distribuição de tamanho, o que pode ser atribuído à ineficácia do agente passivador na cobertura da superfície do nanocristal. Adicionalmente, observa-se a presença de outra emissão, na forma de ombro, em 525 nm. O pico de luminescência em 471 nm encontra-se próximo à região que compreende a cor verde do espectro de cores, o que também pôde ser observado sob iluminação UV [27].



(a) (b)
 Figura 22. (a) Espectro de emissão, (b) Espectro de absorção dos NCs de CdS.

Como hipótese, a formação de nanopartículas com ampla variedade de tamanhos ocorreu devido ao tempo que a amostra foi condicionada ao tratamento hidrotermal (40 minutos), o que ocasionou formação de uma pequena porcentagem de nanocristais maiores, a partir do consumo de nanocristais menores. Embora o tempo de aquecimento não tenha sido suficiente para se atingir uma distribuição de tamanhos mais estreita, este tempo de aquecimento foi utilizado obedecendo aos parâmetros adotados na síntese do MgCdS. Através do comprimento máximo de absorção (361 nm), que pode ser contemplado na Figura 22b, foi possível estimar o diâmetro dos nanocristais de CdS a partir de uma equação empírica descrita na literatura [27]. O valor obtido foi de 2,3 nm e, adicionalmente, a posição do $\lambda_{\text{máx}}$ possibilitou encontrar o *band gap* (E_g) da nanopartícula que foi 3,41 eV.

Comparando e correlacionando os dados obtidos dos NCs de MgS e CdS (Tabela 2), com os dados do MgCdS obtidos nas mesmas condições, pode-se observar um comportamento intermediário do MgCdS.

Tabela 2: Comprimento máximo de absorção e *band gap* de cada semiconductor binário sintetizado sob o mesmo ambiente químico que a liga ternária de MgCdS foi produzida.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	<i>Band gap</i> (eV)
MgS	335	3,70
MgCdS	324-360	3,4-3,83
CdS	471	3,41

Nos próximos itens, serão apresentados e discutidos os resultados da adição do segundo cátion metálico a nanocristais pré-formados de MgS e CdS, para avaliação das alterações sofridas nos perfis espectrais em função de diferentes tempos de reação[72].

4.2.2. Síntese e Caracterização das NCs de $\text{Mg}_{1-x}\text{-Cd}_x\text{S}$ e $\text{Mg}_x\text{-Cd}_{1-x}\text{S}$

Os espectros de absorção e emissão das amostras referentes à adição de Cd^{2+} a nanocristais de MgS são apresentados nas Figuras 23a e 23b. Os espectros de absorção (Figura 23b) revelam que, após 40 minutos amostras referentes aos tempos de 40 e 60 minutos, observa-se um perfil espectral marcado pela presença de duas bandas de absorção, sendo a mais bem definida em 324 nm (atribuída tentativamente a maior contribuição de MgS) e a segunda na forma de um ombro de 357 nm (atribuída tentativamente a maior contribuição de CdS). Portanto, uma hipótese plausível a ser considerada é que ocorre a formação de CdS a partir da superfície dos nanocristais iniciais de MgS pela troca de íons Mg^{2+} por Cd^{2+} . A banda em 357 nm torna-se a mais proeminente no tempo de 60 minutos, sugerindo que, a partir deste tempo, a contribuição de CdS para os espectros de absorção passa a ser predominante, o que se mantém até o tempo final de 120 minutos. Por analogia à discussão feita por Jang e col. [70], pode-se considerar a formação de uma liga ternária de $\text{Mg}_{1-x}\text{-Cd}_x\text{S}$.

Quanto aos espectros de emissão (Figura 23b), vale lembrar que os NCs de MgS obtidos não apresentaram sinal de emissão. Por outro lado, os espectros mostrados na Figura 23b exibiram bandas cujas posições

variaram de 456 nm a 478 nm da amostra de 40 minutos para a de 120 minutos, sugerindo que houve incorporação de íons Cd^{2+} à estrutura do MgS , conferindo propriedades fotoluminescentes. Os deslocamentos em função do tempo podem ser um resultado tanto de crescimento quanto de aumento do teor de Cd^{2+} . As intensidades de emissão aumentaram progressivamente até o tempo final, possivelmente devido à melhor afinidade de íons Cd^{2+} pelo estabilizante glutaciona. De modo geral, os picos foram intensos e alargados, o que sugere que possuíam uma larga distribuição de tamanho, no entanto com uma boa supressão de defeitos resultando na redução eficiente dos processos de relaxação não radiativa dos portadores de carga [70,72].

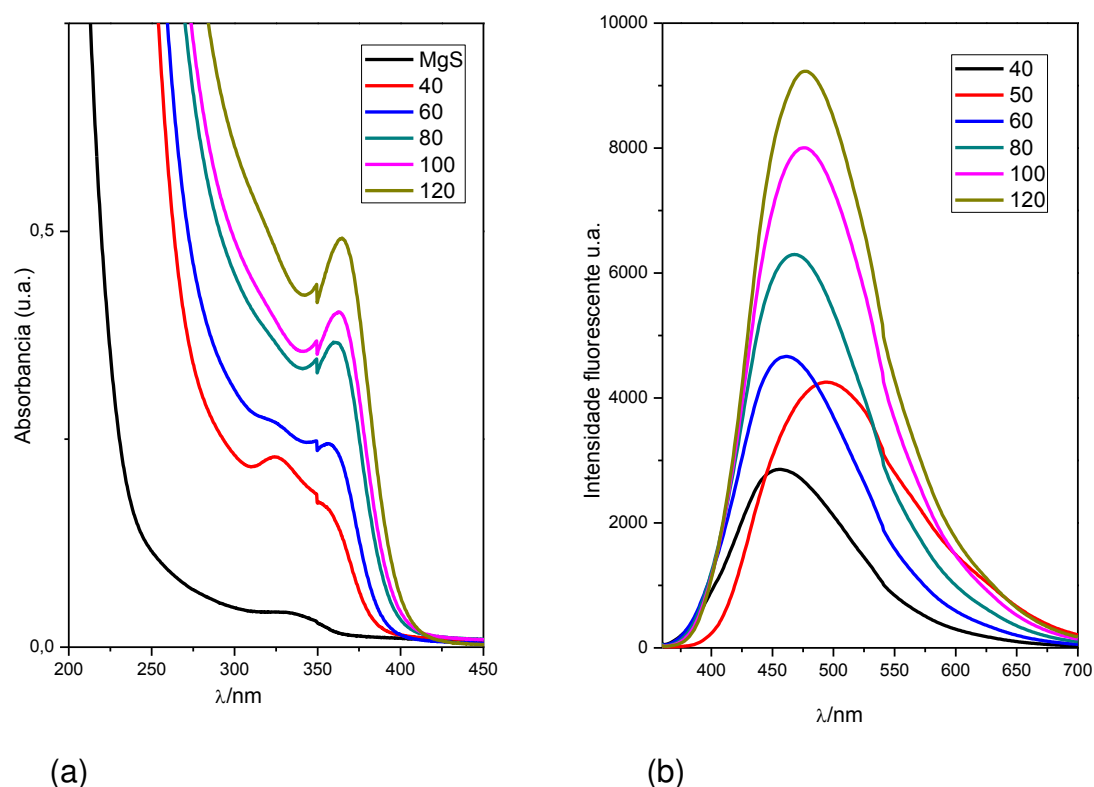


Figura 23. (a) Espectros de absorção; (b) Espectros de emissão do $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ feito em duas etapas, em função do tempo de síntese a partir da NC de MgS .

Como já mencionado, o deslocamento do pico luminescente (Figura 23b) para maiores comprimentos de onda pode ser considerado como efeito do

aumento do teor de Cd na composição da liga. Para investigar a composição química dos QDs de liga ternária, registaram-se os valores obtidos da leitura dos espectros de absorção atômica para as amostras correspondentes aos espectros de emissão ilustrados na Figura 23b. Os dados da composição elementar em função do tempo de reação, isto é, da amostra obtida em cada momento de reação, possibilitam estimar a proporção de cada um na formação da liga do NC. Os dados são apresentados na Tabela 3. Da fase inicial da reação (primeiros 40 minutos) até os 60 minutos, a proporção de Cd^{2+} aumenta e estabiliza no decorrer de toda a reação. Uma hipótese é que ocorre uma saturação da troca iônica aos 60 minutos e que, após este período, o aquecimento somente promoveu uma reorganização da superfície, o que foi revelada pelos aumentos na intensidade de emissão de fluorescência [67,68,70].

Tabela 3: Concentração de cada precursor metálico no decorrer da síntese de liga de $\text{Mg}_{1-x}\text{-Cd}_x\text{S}$ sintetizada a partir do MgS.

	Cd (mol L)	Mg (mol L ⁻¹)	Cd:Mg
MgS	0	0,0117	—
MgS-Cd 40min	0,0151	0,0121	0,55:0,45
MgS-Cd 60min	0,0151	0,0104	0,59:0,41
MgS-Cd 80min	0,0191	0,0131	
MgS-Cd 100min	0,0185	0,0129	
MgS-Cd 120min	0,0221	0,0151	

A introdução de um novo precursor metálico (Cd^{2+}) à nanopartícula de MgS, através da reação de permuta catiônica, promove uma competição por calcogeneto entre os elementos metálicos derivando em uma remodelação do NC, devido à alta reatividade e afinidade do cádmio com o calcogeneto. À medida que a solução de Cd^{2+} reage, os espectros de absorção (Figura 23a) são deslocados para maiores comprimentos de onda e assumindo o contorno de apenas uma banda, e pode ser interpretado como variação no band gap. Os QDs de $\text{Mg}_{1-x}\text{-Cd}_x\text{S}$ produzidos em vários tempos de reação (a

partir de 40 min) apresentaram variação do *band gap* (Tabela 4) conforme a reação prosseguiu [66,70,72].

Tabela 4: Comprimento máximo de absorção e *band gap* de cada liga de $\text{Mg}_{1-x}\text{-Cd}_x\text{S}$ sintetizada a partir do MgS.

	<i>band gap</i> (eV) <i>core</i>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) <i>core</i>	<i>band gap</i> (eV) <i>shell</i>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) <i>shell</i>
MgS-Cd 40min	3.56	324	3.82	348
MgS-Cd 60min	3.47	324	3.82	357
MgS-Cd 80min	3.43	319	—	—
MgS-Cd 100min	3.42	313	—	—
MgS-Cd 120min	3.39	312	—	—

A partir deste ponto serão apresentados os resultados dos testes de troca iônica de Mg^{2+} em NCs pré-formados de CdS. Os espectros de absorção e emissão das amostras obtidas a vários tempos de reação a partir da reação de troca catiônica foram caracterizadas e são mostrados nas Figuras 24a e 24b. Duas alterações principais podem ser observadas nos espectros de absorção (Figura 24a), sendo a primeira o surgimento de um ombro em 318 nm, inicialmente sutil, porém mais pronunciado no tempo de 120 minutos.

A segunda alteração é um progressivo aumento de intensidade e deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda de menor energia, originalmente em 360 nm para o CdS pré-formado, deslocando-se para 371 nm após 40 minutos e para 380 nm após 120 minutos. O surgimento do ombro em 318 nm sugere que há incorporação de Mg^{2+} na estrutura, enquanto que o aumento de intensidade e deslocamento da banda de menor energia sugerem que o CdS se manteve como estrutura predominante. Especificamente o deslocamento para maiores comprimentos de onda sugere o crescimento da partícula, mesmo sendo improvável o crescimento do CdS, uma vez que não houve adição de Cd^{2+} . Portanto, isto sugere o crescimento de uma casca de MgS, porém com interface difusa,

uma vez que a troca iônica não deve, em princípio, criar uma interface bem definida entre o caroço e a casca [67,68,70,72].

Com relação aos espectros de emissão (Figura 24b), observa-se um deslocamento do máximo de emissão para comprimentos de onda maiores, com progressiva redução da intensidade de emissão. Uma hipótese para explicar tal observação poderia ser que a redução da intensidade fosse ocasionada pelo desajuste de rede, provocado pela adição de camada externas. Alternativamente, pela interação menos favorável de íons Mg^{2+} com o estabilizante glutatona. Por outro lado, o deslocamento para maiores comprimentos de onda pode ser interpretado como fuga de excitons para as camadas mais externas com maior *band gap*, o que deriva em *traps* na estrutura do nanocristal, que ocasiona relaxação não radiativa dos portadores de carga no processo de recombinação radioativa elétron-buraco (*band edge*) espectro de emissão [70,72].

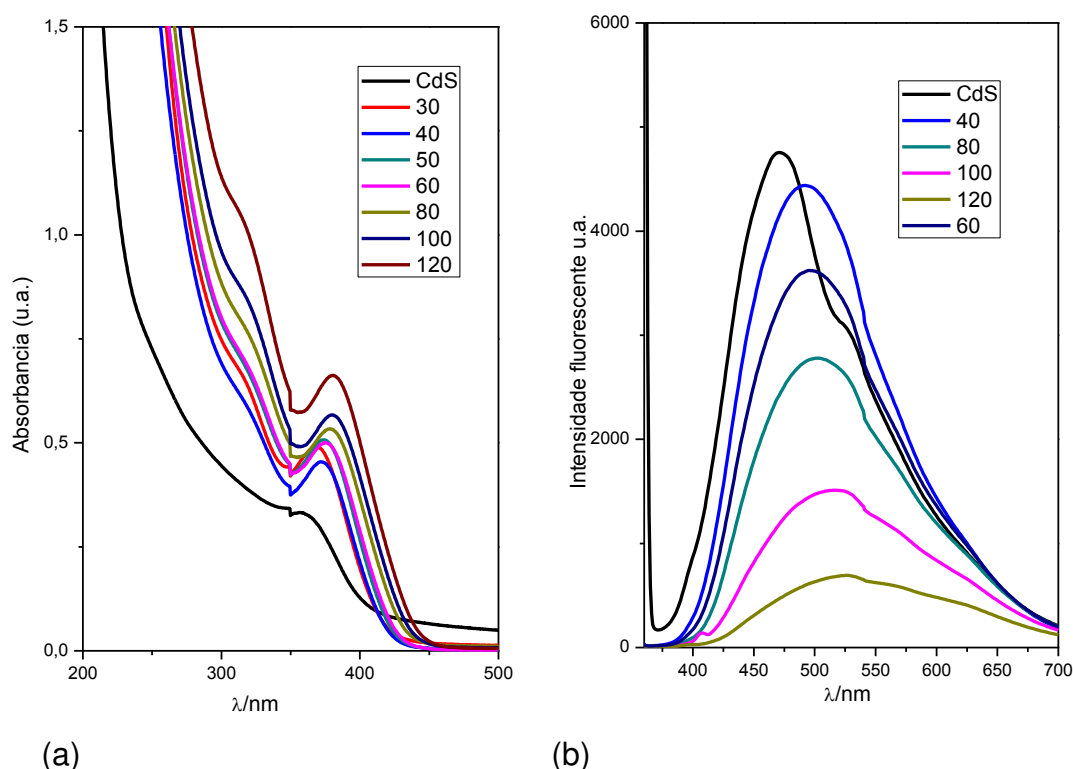


Figura 24: (a) Espectros de absorção; (b) Espectros de emissão do MgCdS feito em duas etapas, em função do tempo de síntese a partir do CdS.

A Tabela 5 que expõe a concentração de cada elemento metálico em função do tempo de reação (isto é, a amostra preparada a cada momento de reação) possibilita observar que durante todo o intervalo de tempo da reação, a proporção Mg:Cd oscilou muito (Tabela 5) no decorrer da reação. A repetição de tais análises está em andamento para uma interpretação mais conclusiva.

Tabela 5: Concentração de cada precursor metálico no decorrer da síntese de liga de MgCdS sintetizada a partir do MgS.

	Cd (mol L ⁻¹)	Mg (mol L ⁻¹)	Cd:Mg
CdS	0,0310	0	—
CdS-Mg 40min	0,0195	0,0161	0,55:0,45
CdS-Mg 60min	0,0109	0,0104	0,51:0,49
CdS-Mg 80min	0,0211	0,0172	0,55:0,45
CdS-Mg 100min	0,0376	0,0239	0,61:0,39
CdS-Mg 120min	0,0298	0,0244	0,55:0,45

Por fim, deve ficar claro que este tópico ainda não está fechado, sendo necessário estudos adicionais, a fim de ser esclarecer de forma inequívoca a arquitetura do sistema MgCdS.

4.3. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de MgCdS-derivados de grafeno

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos a partir da síntese aquosa *in situ* de um novo sistema compósito, constituído de nanocristais de MgCdS com óxido de grafeno (obtido da pirólise do ácido cítrico) e óxido de grafeno reduzido (tendo o grafite como precursor). Os materiais resultantes foram analisados tanto por técnicas de caracterização ópticas tais como PL e UV-visível, quanto por técnicas de caracterização estrutural como microscopia de transmissão.

A escolha da rota sintética está relacionada às diversas vantagens na obtenção de compósitos que possam interagir com sistemas aquosos. Isto

viabiliza a interação deste compósito com grande parte dos sistemas biológicos, é uma alternativa ecoamigável e proporciona muitas alternativas de funcionalização por interações eletrostáticas e covalentes.

A natureza de cada componente contido no compósito promove características singulares a este novo material. Os nanocristais semicondutores se destacam por propriedades ópticas acentuadas e um alto índice de átomos ocupando a sua superfície. Suas características estão associadas ao confinamento quântico a que o material é submetido, bem como de sua composição química, como mencionado anteriormente de forma mais detalhada. Por outro lado, o grafeno atrai considerável atenção por sua alta capacidade de acumular, armazenar e transportar elétrons fotogerados e *éxcitons* de semicondutores ou outras moléculas que apresentem fluorescência. Pode atuar, portanto, promovendo a eficiência da atividade fotoinduzida devido a sua única camada atômica 2D, mobilidade de carga de condutividade superior e propriedades optoeletrônicas. O efeito sinérgico resultante entre essas duas classes de materiais e a formação de uma heteroestrutura com propriedades dos dois componentes e as novas propriedades obtidas desta interação, promoveram a produção dos compósitos que serão discutidos com seus respectivos resultados a seguir.

4.3.1. Síntese e caracterização de MgCdS *in situ* em oxido de grafeno reduzido de grafite

O óxido de grafeno sintetizado a partir do grafite como precursor foi obtido através do método Hummers modificado [37]. O ácido ascórbico foi utilizado como o agente redutor, para a redução do oxido de grafeno. A produção do nanocompósito, obtido a partir da síntese *in situ* de MgCdS em oxido de grafeno reduzido de grafite, síntese descrita previamente na secção 3.9b, demonstrou comportamento muito semelhante ao que é proposto na literatura sobre a formação de compósitos entre nanocristais semicondutores e derivados de grafeno: uma expressiva mudança no comportamento óptico do nanocristal, evidenciando o efeito sinérgico resultante da interação dos componentes do compósito [76,79]. Os espectros de absorção e emissão do

NC de MgCdS sintetizados com o óxido de grafeno reduzido apresentam deslocamento (Figura 25a e b) em comparação com a síntese isolada do MgCdS. Esta alteração provavelmente ocorreu devido ao rGO alterar o efeito cinético dos precursores na etapa de crescimento da síntese. O aumento do diâmetro dos NCs pode ser atribuído à forte interação eletrostática do NC com o óxido de grafeno reduzido, o que facilita a nucleação e o crescimento, bem como ao efeito da composição, o que geraria mudanças de estados de carga e transferência de carga na superfície da matriz. O efeito cinético também pode ser alterado por adição de aditivos, concentração dos precursores, tempo de síntese [22], dentre outros fatores.

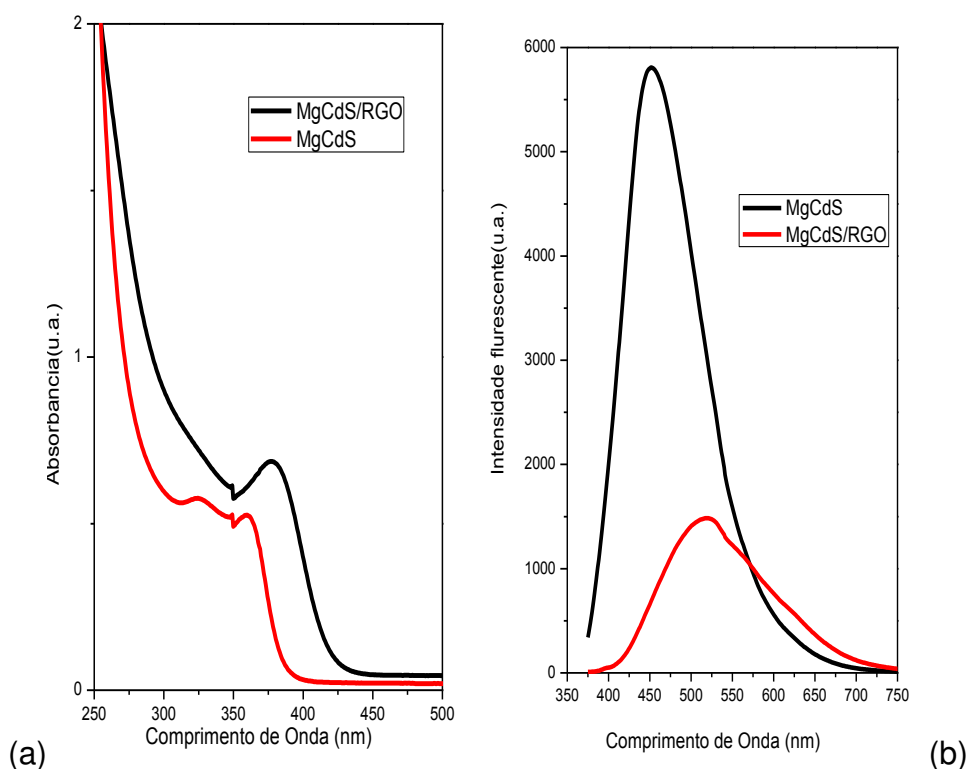


Figura 25. (a) Espectro de absorção de MgCdS-rGO;(b)Espectro de emissão de MgCdS- rGO.

O deslocamento do pico luminescente para 520 nm, com cor de emissão amarela, Figura 25b, indica um favorecimento no crescimento do nanocristal de MgCdS, que pode ser o resultado da interação de rGO e NC, por transferência de energia ou carga. Por outro lado, o MgCdS puro gerou uma banda de emissão cujo pico luminescente foi observado em 459 nm. Esses

dados corroboram com o deslocamento observado na primeira transição do espectro de absorção, que também sofreu deslocamento para maiores comprimentos de onda, Figura 25a. Foi também observada a diminuição da intensidade fluorescente quando comparado ao NC sugerindo, com isso, o aparecimento do efeito *quenching* (supressão de parte da emissão) que é atribuído a transferência de elétrons dos NCs excitados. Ou seja, uma transição do elétron que ocupa a borda da banda de condução de NC para as lamelas de grafeno, em consequência da forte interação que ocorre entre ambos [19, 79].

A natureza da interação entre os NCs e o rGO pode ser considerada como a resultante de diversas forças de interações intermoleculares e intramoleculares atuando de forma conjunta, o que afeta tanto o mecanismo de nucleação quanto o mecanismo de crescimento do nanocristal. A presença do rGO reduz o efeito cinético dos nanocristais formados na primeira etapa da síntese (etapa onde ocorre a nucleação), logo, o grau de liberdade ou de locomoção dos nanocristais recém-formados é reduzido. Este efeito é característico de uma interação eletrostática entre a folha de rGO e o nanocristal. A etapa posterior (etapa de crescimento, ocasionada pelo tratamento térmico) também sofre um impacto significativo decorrente da interação coulômbica. Este efeito é marcado pelo crescimento acentuado do nanocristal, que sob as mesmas condições de síntese, sem a presença do rGO tem diâmetro menor.

Os efeitos mencionados acima podem ser justificados por meio das técnicas de análises utilizadas para avaliar o comportamento das amostras de MgCdS e rGO-MgCdS. Foram realizadas medidas espectroscópicas de fotoluminescência (PL e UV) e medidas de caracterização estrutural que apresentam as evidências que explicam os efeitos mencionados acima.

As morfologias foram investigadas através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, como ilustrado nas Figuras 26 a-d. O óxido de grafeno apresentou arranjo espacial de folhas em estrutura 2D com aspecto rugoso com dobras, o que pode ser atribuído a repulsão entre as lamelas moles e flexíveis (Figuras 26 a e b) [73,75]. Na Figura 26 c,d foi possível constatar que, após a redução do óxido de grafeno, a estrutura

praticamente não foi alterada e mostrou ainda ter vários graus de transparência, o que vai depender da espessura da folha de lamelas simples ou das possíveis sobreposições que podem ocorrer.

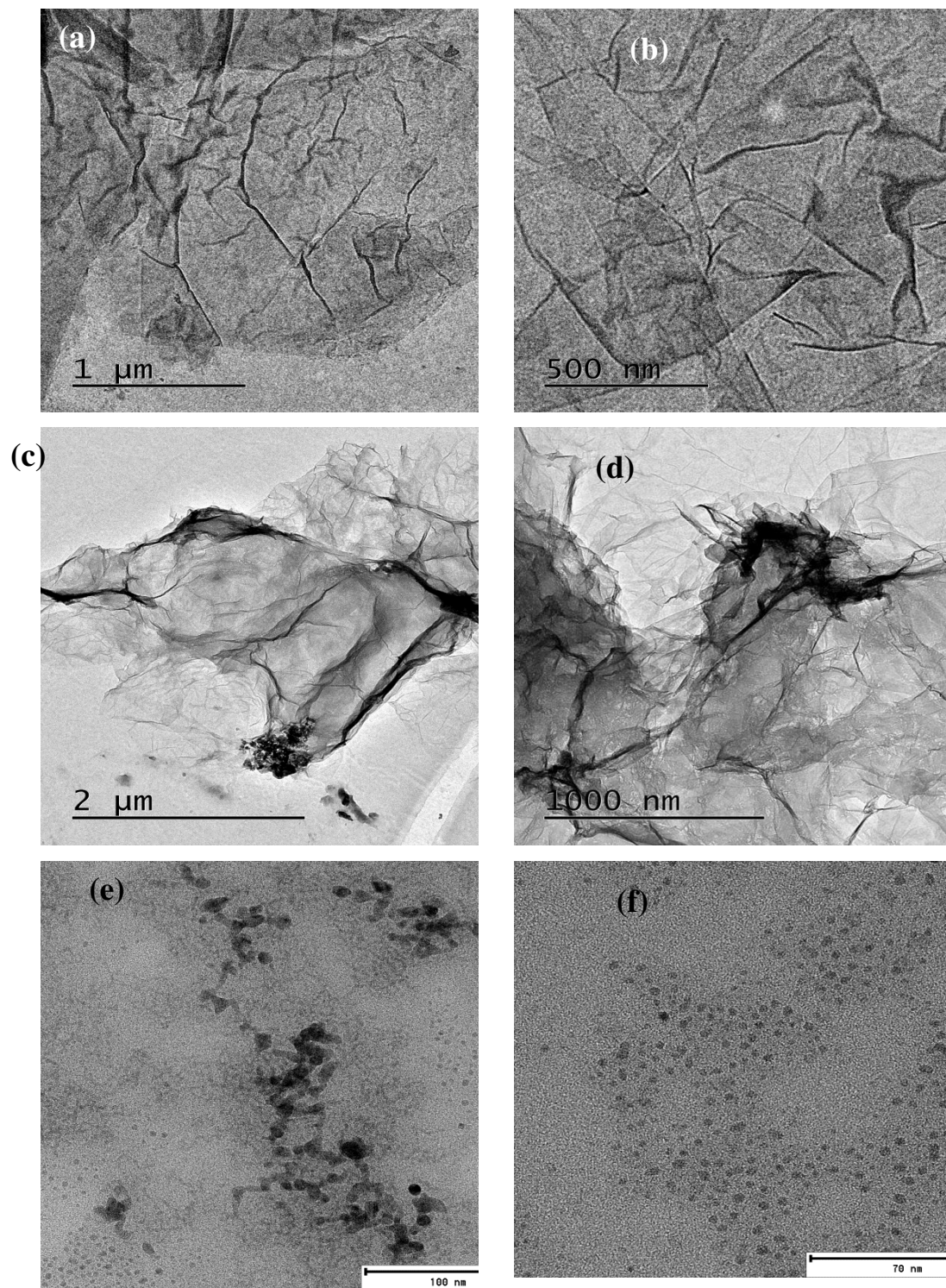


Figura 26. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a, b) Óxido de grafeno (GO); (c, d) Óxido de grafeno reduzido (RGO); (e,f) Compósito de NCs MCS-RGO.

A morfologia do óxido de grafeno reduzido no compósito MgCdS-rGO conservou os mesmos aspectos dele puro, e com um abundante número de NCs distribuídos irregularmente, sendo possível ainda, observar aglomerações aparentes (Figura 26e e f). A matriz de rGO influenciou o crescimento dos NCs, fato que pode ser constatado com a comparação das microscopias dos NCs isolados (Figuras 14a e b) com a do nanocompósito de MgCdS-rGO (Figuras 26e,f). Na microscopia não foi possível distinguir se as partículas de MgCdS encontram-se crescidas na superfície, ou se estão intercaladas nas lamelas da estrutura de grafeno, e possivelmente, a morfologia característica quase esférica dos NCs manteve-se após a síntese *in situ*. Neste caso, a nucleação para a formação dos NCs ocorreria primeiramente em solução e posteriormente, esses núcleos seriam ancorados nas folhas de grafeno e cresceriam, segundo a sua morfologia mais favorável energeticamente [73,76].

4.3.2. Síntese e caracterização de MgCdS *in situ* em óxido de grafeno a partir de ácido cítrico

Em contraste com o óxido de grafeno preparado a partir do grafite, que não apresentou propriedades fotoluminescentes, o material preparado a partir de ácido cítrico apresentou fotoluminescência (Figura 27a). Isto está de acordo com a literatura, apesar de o mecanismo de emissão do GO a partir de ácido [71] ainda não estar bem estabelecido, podendo estar relacionado com a matriz sp^3 . A emissão no azul do óxido de grafeno de ácido cítrico (GO-AC) se originou provavelmente da recombinação do par elétron-buraco, localizado dentro de pequenos aglomerados sp^2 isolados e ordenados, com tamanhos de cerca de 1 nm, que se comportam como

centros luminescentes e estão incorporados dentro da matriz C-O sp^3 incluindo C-O-C, COOH, C-OH [12]. O espectro de emissão alargado (Figura 27a) seria o reflexo de diferentes tamanhos de aglomerados sp^2 e diferentes locais de emissão de cada aglomerado sp^2 [77].

O compósito de MgCdS-GO apresentou um comportamento peculiar no espectro de absorção e de emissão fluorescente, uma vez que não houve deslocamento da banda de emissão e também não foi observado deslocamento na banda de absorção. No entanto, ocorreu um aumento na intensidade fluorescente de emissão, o que pode ser constatado igualmente observado para a intensidade de absorbância da amostra (Figura 27a, b). Este comportamento pode ser justificado considerando que a transferência de carga ocorrida para o MgCdS-rGO pode ter ocorrido de forma reversa no MgCdS-GO, em que o GO doa carga ao NC, contribuindo para sua intensidade fluorescente. Outro fator que pode estar associado à presença deste comportamento é a possibilidade de o GO minimizar os defeitos de superfície contidos na estrutura do MgCdS colaborando para uma emissão mais intensa e banda de absorção bem definida.

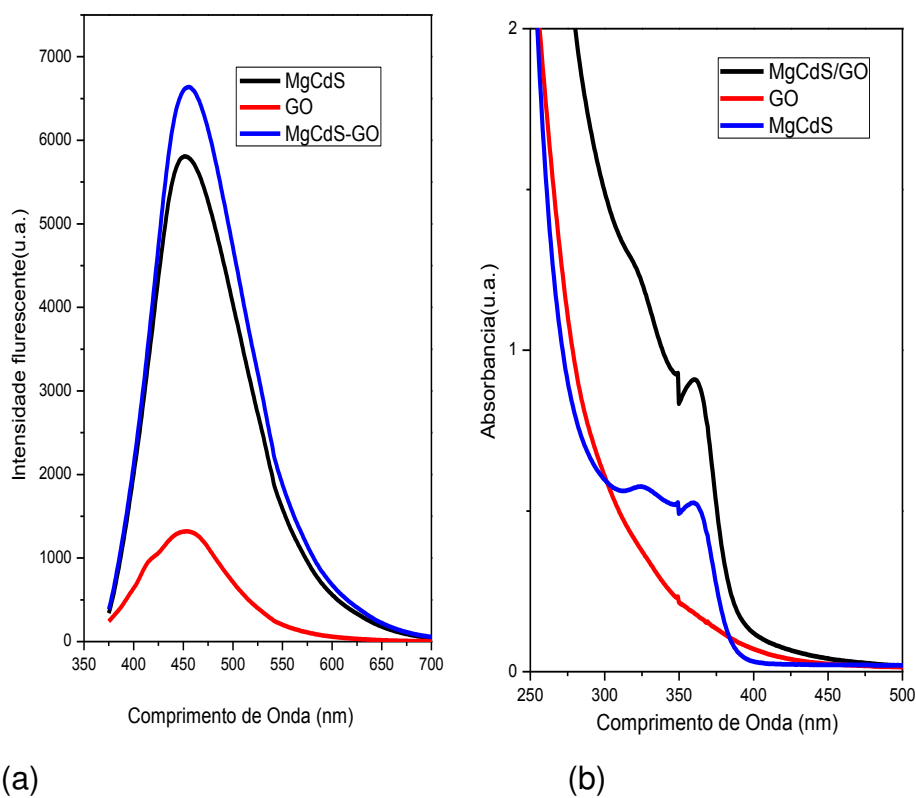


Figura 27. (a) Espectro de emissão de MgCdS-GO;(b)Espectro de absorção de MgCdS- GO.

Através do comportamento fotoluminescente do compósito de MgCdS-GO é possível deduzir que a carga negativa que o GO carrega [73,78] é transportada através da transferência de elétron para a borda da banda de condução do nanocristal (efeito reverso ao do rGO-MgCdS). Este efeito resulta em uma emissão de intensidade maior e, conseqüentemente, maior rendimento quântico. Entretanto, não é observado nenhum efeito no crescimento da nanocristal, fato associado à ausência de deslocamento no comprimento de onda de emissão e absorção. É possível também notar que a interação com o GO possa favorecer a nucleação, atuando como um agente estabilizador, capeando possíveis frações da superfície que não foi coberta pelo agente estabilizante. Isto favorece um nanocristal com maior intensidade fluorescente e conseqüentemente maior rendimento quântico.

Através da microscopia eletrônica de transmissão, foi avaliada a formação do compósito de MgCdS e grafeno oxidado a partir de ácido cítrico. De acordo com a Figura 28 a-d, é possível afirmar que a síntese para a produção do óxido de grafeno, por meio de pirólise do precursor ácido cítrico foi satisfatória para à formação folhas transparentes [78]. Vale destacar que o material pode ser tratado como grafeno mesmo não sendo formado por uma única lamela de espessura atômica, admitindo-se como grafeno materiais com empilhamento de até 10 folhas. Outra ressalva é relativa às partes mais escuras, que demonstram aparência rugosa ou com dobras. Esta morfologia enrugada pode reduzir a energia superficial e constituir folhas estáveis, suportando assim os NCs por adsorção em sua superfície, nas etapas de nucleação, e posteriormente, crescimento (que para este caso não é observado) [73,76].

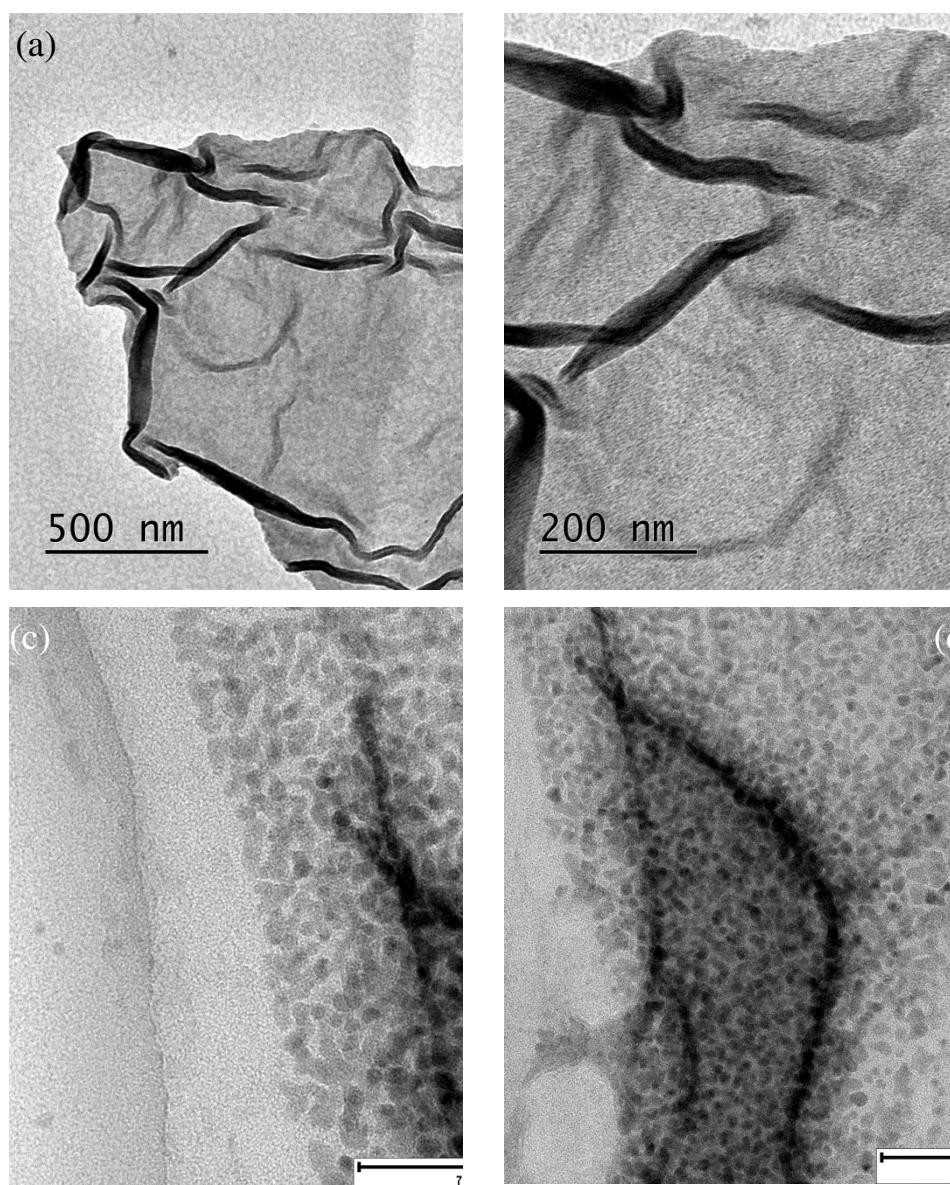


Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a, b) Óxido de grafeno-ácido cítrico (GO-AC); (c, d) compósito de NCs MgCdS-GO-AC.

Nas imagens dos materiais compósitos de MgCdS com o grafeno oxidado do ácido cítrico, Figura 28c, pode ser confirmado que os NCs formaram grupos de aglomerados tanto na superfície da folha de grafeno como além da extensão da folha, e que o aspecto da folha após tratamento térmico para o crescimento dos NCs foi mais planar que a folha de grafeno pura. Os NCs cresceram de acordo com sua morfologia energeticamente mais favorável, a

morfologia quase esférica, independentemente de o crescimento ter ocorrido sob uma matriz (Figura 28 d).

Pode-se concluir que o grafeno, independentemente do tipo de precursor utilizado para síntese dos compósitos em meio aquoso, apresenta uma grande área superficial específica o que proporciona muitos sítios de interação/ligação para os NCs e com isso, desempenham um importante papel como material suporte para crescimento de NCs de semicondutores [48,73,75].

5. Conclusões

De acordo com os dados espectroscópicos e morfológicos discutidos neste trabalho, foi possível constatar a possibilidade efetiva de formação de nanocristais do tipo MgCdS. Nanoesferas com estrutura caroço-casca, com composição de gradiente em sua interface e ligas ternárias com composição de gradiente de MgCdS foram obtidas via rota aquosa, através do método convencional de tratamento térmico hidrotermal, com rendimento quântico apreciável. A análise através de AAS possibilitou verificar a formação de nanocristais com todos os componentes metálicos, indicando que, em virtude das diferenças de reatividade dos precursores, a composição dos nanocristais difere da proporção $\text{Cd}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ inicial utilizada nas sínteses. Neste caso, como o precursor de cádmio é mais reativo, mesmo com o uso de uma proporção 1:1, obtiveram-se nanocristais com proporção $\text{Cd}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ da ordem de 0,63:0,37. Os espectros de absorção apresentaram um comportamento não-usual, com duas bandas de absorção, enquanto os espectros de emissão apresentaram somente uma banda de emissão, com rendimentos quânticos superiores a 70 %. Como hipótese, propôs-se que a arquitetura dos nanocristais seja descrita como caroço-casca com interface difusa.

Os estudos de dependência das propriedades espectroscópicas dos nanocristais com os parâmetros de síntese revelaram que o tempo influencia as posições das bandas de emissão e absorção, que o pH (entre 7 e 9) teve pouco efeito e que a proporção inicial $\text{Cd}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ tem uma influência significativa. Neste último caso, o aumento na proporção de qualquer um dos cátions causou deslocamentos das bandas de emissão e absorção para comprimentos de onda maiores. Tal comportamento foi associado ao aumento da espessura da casca, no caso da proporção maior de Mg^{2+} e ao crescimento do caroço no caso da proporção maior de Cd^{2+} .

A avaliação da possibilidade de formação de ligas do tipo $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}$, por troca iônica a partir dos componentes binários MgS e CdS permitiram compreender melhor os dados espectroscópicos dos nanocristais formados introduzindo ambos precursores simultaneamente. Confirmou-se

que a introdução do segundo cátion (Cd^{2+} ou Mg^{2+}) a cada estrutura binária (MgS ou CdS) de fato causa a formação de duas bandas de absorção e somente uma de emissão.

Também pode ser afirmado que a produção de nanocompósitos de MgCdS com derivados de grafeno de diferentes origens foi satisfatória e revelou resultados coerentes, tornando esse tipo de compósito uma classe nova com propriedades singulares decorrente do efeito sinérgico que há na interação dos NCs com tais derivados. Através dos dados morfológicos obtidos por meio da microscopia eletrônica de transmissão foi possível evidenciar a formação do nanocristal de MgCdS e seu comportamento cristalográfico, que se assemelha a muitos perfis encontrados na literatura. Além disso, a microscopia possibilitou a análise estrutural e morfológica dos nanocristais e como este decorou as superfícies dos derivados de grafeno.

6. Perspectivas do trabalho

- Concluir os estudos da elucidação da arquitetura dos nanocristais de MgCdS, tais como realizando experimentos de controle dos nanocristais binários sob aquecimento hidrotermal, estudos de formação das estruturas caroço-casca em duas etapas (adição de cada cátion e fonte de sulfeto em etapas distintas), complementar as análises químicas, morfológicas e mapeamentos elementares por EDS.
- Aplicação dos nanocompósitos obtidos em degradação fotocatalítica e de sonocatalise de corantes e fármacos.
 - Adsorção de corantes em água.
 - Produção de sistemas MgCdS@Grafeno quantum dots.

7. Referências bibliográficas

- [1] Schmid, G. *Nanoparticles from Theory to Application*. pp. 20, 2 ed, Wiley-VCH, 2004.
- [2] Mattos, Charlene Regina, Síntese e caracterização de nanopartículas de semicondutores metálicos do tipo II-VI. Dissertação de Mestrado. UFS, Sergipe, SE, Brasil, 2012.
- [3] N. Gaponik, S. G. Hickey, D. Dorfs, A. L. Rogach, and A. Eychmu, "reviews Progress in the Light Emission of Colloidal Semiconductor Nanocrystals," no. 13, pp. 1364–1378, 2010.
- [4] Murphy, C.J. "Optical sensing with quantum Dots". *Analytical Chemistry*, v. 74, nº19, pp. 520A-526A, 2002.
- [5] El-Sayed, M.A. "Small is different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of some Colloidal Semiconductor Nanocrystals". *Accounts of chemical research*. v. 37, pp. 326-333, 2004.
- [6] M. Han, "Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystals," vol. 43, no. 5, pp. 621–630, 2010.
- [7] R B Vasiliev, D N Dirin, A M Gaskov, "Semiconductor nanoparticles with spatial separation of charge carriers: synthesis and optical properties," Russian Chemical Reviews, v. 80 (12) pp. 1139-1158 (2011).
- [8] Qiang Ma and Xingguang Su, "Recent advances and applications in QDs-based sensors," pp. 4883–4893, 2011.
- [9] B. L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, and J. Li, "Preparation , Structure , and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films," pp. 2782–2789, 2009.
- [10] B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis , Properties , and Applications," pp. 3906–3924, 2010.
- [11] S. Sreejith and Y. Zhao, "Graphene Oxide Wrapping on Squaraine-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles for Bioimaging," pp. 3–6, 2012.
- [12] D. R. Dreyer, S. Park, W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," 2010.
- [13] B. Das, B. Choudhury, A. Gomathi, A. K. Manna, and S. K. Pati, "Interaction of Inorganic Nanoparticles with Graphene," pp. 937–943, 2011.
- [14] U. Resch-genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-jaricot, R. Nitschke, and T. Nann, "Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels," vol. 5, no. 9, pp. 763–775, 2008.
- [15] H. Qian, C. Dong, J. Peng, X. Qiu, Y. Xu, and J. Ren, "High-Quality and Water-Soluble Near-Infrared Photoluminescent CdHgTe / CdS Quantum Dots Prepared by Adjusting Size and Composition," pp. 16852–16857, 2007.
- [16] G. Liang, H. Liu, J. Zhang, and J. Zhu, "Talanta Ultrasensitive Cu²⁺ sensing by near-infrared-emitting CdSeTe alloyed quantum dots," *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 2172–2176, 2010.

- [17] T. Ahn, F. Apphcatlon, and P. Data, "(12) Ulllted States Patent (10) Patent NO .:," vol. 2, no. 12, 2010.
- [18] T. Beijing, "ChemInform Abstract: A Facile Route to Aqueous Ag: ZnCdS and Ag: ZnCdSeS Quantum Dots: Pure Emission Color Tunable over Entire Visible Spectrum .," no. May, 2016.
- [19] D. Bera, L. Qian, T. Tseng, and P. H. Holloway, "Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review," pp. 2260–2345, 2010.
- [20] L. Li, P. Reiss, and M. Protie, "reviews Core / Shell Semiconductor Nanocrystals," no. 2, pp. 154–168, 2009.
- [21] R. Koole, E. Groeneveld, and D. Van maekelbergh, *Size Effects on Semiconductor Nanoparticles*, pp 13-51, 2014.
- [22] Smith, A. M., Nie, S. "Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, andBand Gap Engineering".*Accounts of chemical research*, v.43, nº2, pp.190-200, 2010.
- [23] Rosenthal, S. J., Chang, J. C., Kovtun, O., McBride, J. R., and Tomlinson, I. D.. "Biocompatible Quantum Dots for Biological Applications".*Chemistry & Biology*, v.18, pp. 28, 2011.
- [24] Tom czak, N. , Jańczewski, D. , Han, M., Vancso, G. J. "Designer polymer quantum dot architectures" *Progress in Polymer Science*, v. 34, pp. 393-430, 2009.
- [25] Alivisatos, A. P. "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots". *Science*. v. 271 n°5251, pp. 933-937, 1996.
- [26] Wang, Y., Herron, N. "Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: MaterialsSynthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties". *Journal of PhysicalChemistry*, v. 95, pp. 525-532, 1991.
- [27] Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., and Peng, X. "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdSNanocrystals". *Chemistry of Material*.v. 15, pp. 2854-2860, 2003.
- [28] Peng, X., Wickham, J., Alivisatos, A. P. "Kinetics of II-VI and III-V ColloidalSemiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions" *Journal of the American Chemistry Society*, v. 120, pp. 5343-5344, 1998.
- [29] Peng, Z. A., Peng, X. "Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth". *Journal of the American Chemistry Society*, v.124, pp. 3343-3353, 2002.
- [30] Silva, F. O., Viol, L. C. S., Ferreira, D. L., Alves, J. L. A. e Schiavon, M. A. "O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais". *Química nova*, v. 33, pp. 1933, 2010.
- [31] M. Li, H. Zhou, H. Zhang, P. Sun, K. Yi, and M. Wang, "Preparation and purification of L -cysteine capped CdTe quantum dots and its self-recovery of degenerate fluorescence," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 10, pp. 1935–1940, 2010.
- [32] Drief, F. Tadjer, A. Mesri, D. Aourag, H., "Firstprinciplesstudyofstructural, eletronic, elasticandopticalpropertiesofMgS, MgSeandMgTe." *CatalysisToday*. v. 89, pp. 343-355, 2004
- [33] Yuantong Liang, Chenguang Lu, Defang Ding, Man Zhao, aDawei Wang, Chao Hu, Jieshan Qiu, GangXie and Zhiyong Tang. "Capping

nanoparticles with graphene quantum dots for enhanced thermoelectric performance.” *Chemical science*, 2015.

[34] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L, O'Connor, C. J., Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles, *Chemical Review*, v. 104: 3893-3946, 2004

[35] B.SURYANARAYANA, VEMURI RAGHAVENDRA and K.CHANDRA MOULI “Effect of Cu Substituted in Ni-Zn Ferrite by Chemical Co-Precipitation Method”, *Chem Sci Trans.*, 2016, 5(1), 137-144.

[36] Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties, and Applications.*, 2004, pg. 53-62.Ed. Imperial College Press.

[37] Hummers W, Offeman R. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* v.80. pp.1339, 1958

[38] G. B. Markad, S. Battu, S. Kapoor, and S. K. Haram, “Interaction between Quantum Dots of CdTe and Reduced Graphene Oxide: Investigation through Cyclic Voltammetry and Spectroscopy,” 2013.

[39] Huang, F., Zhang, H., Banfield J. F. “The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, pp.10470-10475, 2003.

[40] Zhang, J., Huang, F., Lin Z. “Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment”. *Nanoscale*, v. 2, pp 18–34, 2010.

[41] Mitchell Bacon, Siobhan J. Bradley, and Thomas Nann, “Graphene Quantum Dots”, *Part. Part. Syst. Charact.*, v. 31, pp. 415–428, 2014

[42] Lingling Li, Gehui Wu, Guohai Yang, Juan Peng, Jianwei Zhao and Jun-Jie Zhu “Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives” *Nanoscale*, v. 5, 4015-4039, 2013.

[43] L. Li, X. Yan, J. “Colloidal Graphene Quantum Dots” *Phys. Chem. Lett.* v. 1 (17), pp. 2572-2576, 2010.

[44] He, H. Y., Klinowski, J., Forster, M. & Lerf, A. A new structural model of graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* v. 287, pp. 53–56, 1998] [Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B*. v.102, pp. 4477–4482, 1998

[45] Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B* 102, 4477–4482, 1998

[46] Bagri, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chem.* v. 2, pp. 581–587, 2010

[47] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, “Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 2, no. 12, pp. 1015–1024, 2010.

[48] J. Shang, J. Li, W. Ai, T. Yu, and G. G. Gurzadyan, “The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide,” *Sci Rep.*; V. 2: 792; pp. 1–8, 2012.

[49] B. G. Eda, Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Chen, I. Chen, C. Chen, and M. Chhowalla, “Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide,” pp. 1–5, 2009.

[50] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, and G. Chen, “Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid,” vol. 0, pp. 3–8, 2012.

- [51] Tang L , R. Ji , X. Cao , J. Lin , H. Jiang , X. Li , K. S. Teng , C. M. Luk, S. Zeng , J. Hao , S. P. Lau , “Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots”, *ACS Nano*, 2012 , v. 6 , pp. 5102 .
- [52] S. H. Jin , D. H. Kim , G. H. Jun , S. H. Hong , “One-Step Synthesis of N-doped Graphene Quantum Sheets from Monolayer Graphene by Nitrogen Plasma” S. Jeon , *ACS Nano*, 2012 , v. 7 , pp. 1239-1245.
- [53] J. Shen , Y. Zhu , X. Yang , J. Zong , J. Zhang , C. Li , “Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices” *New J. Chem.* 2012 ,v. 36 ,pp. 97-101.
- [54] R. Buonsanti, M. Casavola, G. Caputo, P.D. Cozzoli, “Advances in the chemical fabrication of complex multimaterial nanocrystals” *Recent Pat. Nanotechnol*, v. 1, (2007), pp.224-232.
- [55] R. Costi, A.E. Saunders, U. Banin, *Angew. Chem.* “Colloidal hybrid nanostructures: a new type of functional materials”*Chem. Int. Ed.* 49, (2010), pp. 4878-4897.
- [56] Luigi Carbone, P. Davide Cozzolia, “Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms” *NanoToday* (2010) 5, 449—493
- [57] P.D. Cozzoli (Ed.), “Advanced Wet-Chemical Synthetic Approaches to Inorganic Nanostructures”, Trans world Research Network, Kerala, India, 2008.
- [58] D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko, “Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications” *Chem. Rev.* 110 (2010) 389.
- [59] J. Qian, D. Wang, F.-H. Cai, W. Xi, L. Peng, Z.-F. Zhu, H. He, M.-L. Hu and S. He, Observation of Multiphoton-Induced Fluorescence from Graphene Oxide Nanoparticles and Applications in In Vivo Functional Bioimaging, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 10570–10575.
- [60] Sreejith Kaniyankandy, Sachin Rawalekar, and Hirendra N. Ghosh “Ultrafast Charge Transfer Dynamics in Photoexcited CdTe Quantum Dot Decorated on Graphene” | *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 16271–16275
- [61] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang and C. Li, Graphene Quantum Dots: Emergent Nanolights for Bioimaging, Sensors, Catalysis and Photovoltaic Devices, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 3686–3699.
- [62] J. T.-W. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith and R. J. Nicholas, Low- Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.*, 2013, 14, 724–730.
- [63] Sung Jun Lim, Bonghwan Chon, Taiha Joo, and Seung Koo Shin “Synthesis and Characterization of Zinc-Blende CdSe-Based Core/Shell Nanocrystals and Their Luminescence in Water” *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (6), pp 1744–1747
- [64] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7177

- [65] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin and A. P. Alivisatos, *Science*, 2004, v. 306, pp. 1009.
- [66] C. Bouet, D. Laufer, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, G. Patriarche and B. Dubertret, "Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets" *Chem. Mater.*, 2012, v. 134 (45), pp 18591–18598.
- [67] Wan Ki Bae, Kookheon Char, Hyuck Hur, and Seonghoon Lee, "Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients", 2008, v. 20, pp. 531–539
- [68] Kui Li, Rong Chen, Shun-Li Li, Min Han, Shuai-Lei Xie, Jian-Chun Bao, Zhi-Hui Dai and Ya-Qian Lan, "Self-assembly of a mesoporous ZnS/mediating interface/CdS heterostructure with enhanced visible-light hydrogen-production activity and excellent stability", *Chem. Sci.*, 2015, v. 6, pp. 5263-5268.
- [69] J. B. Rivest and P. K. Jain, "Cation exchange reactions in ionic nanocrystals" *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 306(5698):1009-12.
- [70] D. Choi, J.-Y. Pyo, Y. Kim, D.-J. Jang, Facile synthesis of composition-gradient $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ quantum dots by cation Exchange for controlled optical properties, *J. Mater. Chem. C* 3(2015)3286-3293
- [71] Yongqiang Dong, Jingwei Shao, Congqiang Chen, Hao Li, Ruixue Wang, Yuwu Chi, Xiaomei Lin, Guonan Chen, "Blue luminescent Graphene quantum dots and Graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree citric acid" *CARBON* 50 (2012) 4738–4743
- [72] Q. Wang, T. Fang, P. Liu, B. Deng, X. Min, Direct Synthesis of High-Quality Water-Soluble $\text{CdTe}:\text{Zn}^{2+}$ Quantum Dots, *Inorg. Chem.* 51(2012)9208-9213
- [73] Mattos, Charlene Regina, Síntese e aplicação de nanocristais de semicondutores inorgânicos ternários. Tese de Doutorado. UFS, Sergipe, SE, Brasil, 2016
- [74] Huang, F., Zhang, H., Banfield J. F. "The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS". *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, pp.10470-10475, 2003.
- [75] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, and P. Cheng, "Reduction of graphene oxide via L -ascorbic acid w," pp. 1112–1114, 2010.
- [76] Markad, G. B., Battu, S., Kapoor, S., Haram, S. K. "Interaction between Quantum Dots of CdTe and Reduced Graphene Oxide: Investigation through Cyclic Voltammetry and Spectroscopy". *J. Phys. Chem. C*, v.117, pp. 20944–20950, 2013].
- [77] Sun, Y.P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K.A.S., Pathak, P., "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence". *J Am Chem Soc*, v.128, 2006, pp. 7756–7757, 2006
- [78] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, "Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology" *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15221.
- [79] I.V. Lightcap, P.V. Kamat, "Fortification of CdSe quantum dots with graphene oxide. Excited state interactions and light energy conversion", *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7109–7116

